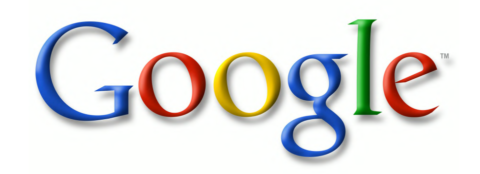


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

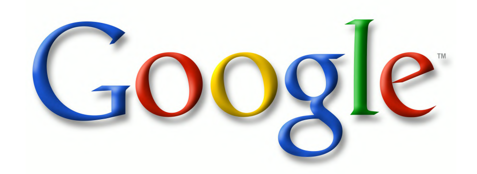
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

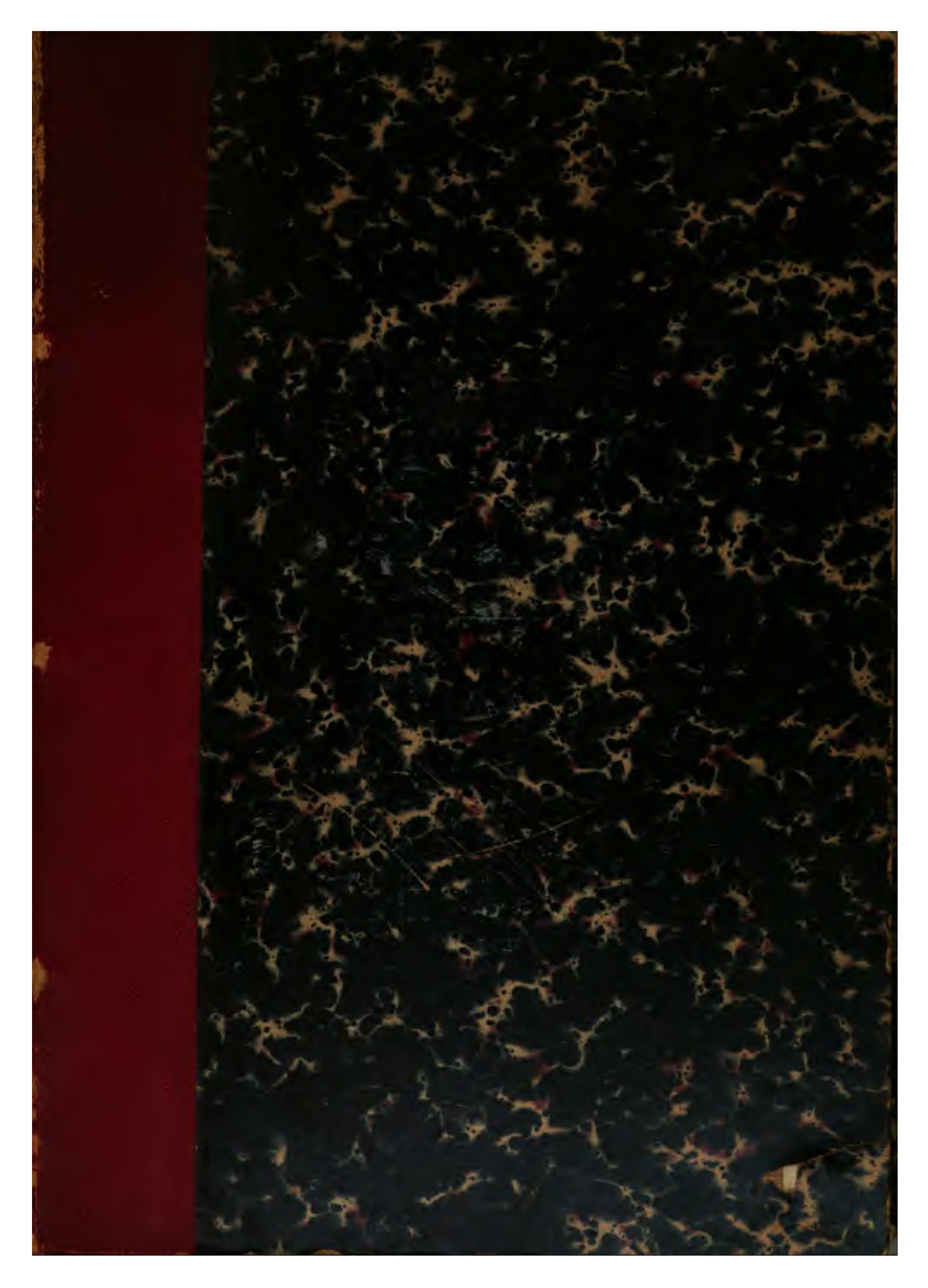
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



Chem 3023.6 Bd. Nov. 1894.



Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

HORACE APPLETON HAVEN,

OF PORTSMOUTH, N. H.

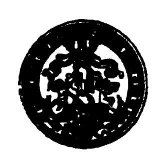
(Class of 1842.)

17 June, 1890 --
4 Apr. 1894.

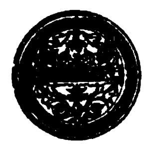
SCIENCE CENTER LIBRARY

667-44

Kleyers
Encyklopädie



der gesamten



mathematischen, technischen und exakten

Natur-Wissenschaften.

2

Lehrbuch

der

anorganischen
reinen und technischen Chemie
(Experimental-Chemie)

von

Wilh. Steffen.

V. 2230 a

Lehrbuch

der

reinen und technischen Chemie.

Anorganische Experimental-Chemie.

II. Band:

Die Metalle.

Mit 573 Erklärungen, 174 Experimenten und 33 in den Text gedruckten Figuren.

Für das Selbststudium und zum Gebrauch an Fortbildungs-, Fach-, Industrie-, Gewerbeschulen und höheren technischen Lehranstalten

bearbeitet

nach System Kleyer

von

W. Steffen.

Stuttgart.

Verlag von Julius Maier.

1893.

V. 2230 b
Chem 3023.6
1890, Jan. 17 – 18[illegible]

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

III. Metalle.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten** und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält** sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und **Erklärungen am** Schlusse desselben.

3). **Auf jedes** einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). **Monatlich** erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles,** was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). **Alle Buchhandlungen** nehmen Bestellungen entgegen.



Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

685. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie.
II. Bd. Forts. v. Heft 684. — Seite 1—16.
Mit 1 Figur.



Vollständig gelöste



Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

II. Band. — Fortsetzung von Heft 684. — Seite 1—16. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Die Elementar- oder Experimental-Chemie.

III. Metalle.

Anmerkung 1. Nach der im **ersten** Bande dieses Lehrbuches angegebenen Klassifikation der Elemente (I. Kap. L Seite 21) teilt man dieselben ihren allgemeinen Eigenschaften entsprechend in zwei Gruppen, in Metalloide und Metalle, ein. Während jene im vorhergehenden (unter II.) besprochen sind, handelt der nun folgende dritte Teil des Werkes von den Metallen.

Ueber die Metalle im allgemeinen.

Frage 1. Welche chemischen Elemente werden als „Metalle" bezeichnet?

Antwort. Als „Metalle" [1]) bezeichnet man diejenigen Elemente, welche s t a r k e n Glanz (den sog. Metallglanz) besitzen und Wärme, sowie Elektricität g u t zu leiten vermögen [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1.
[2]) „ „ 2.

Erkl. 1. Die Bezeichnung „Metalle" ist nach *Plinius* darauf zurückzuführen, dass dieselben in der Natur nie vereinzelt vorkommen, sondern stets in Gängen hintereinander (nach anderen) = *μετ'ἄλλα* (met-alla) gefunden werden.

Erkl. 2. Die in nebenstehender (knappen) Definition hervorgehobenen Eigenschaften unterscheiden die **Metalle** jedoch nicht scharf von den Metalloiden; so rechnen wir z. B. den Graphit nicht zu den Metallen, obgleich er glänzend ist und Wärme und Elektricität leiten kann. Wenn wir denselben als Metalloid betrachten, so thut dies der nebenstehenden Definition keinen Abbruch, weil dieselbe ja, was sehr zu beachten ist, auf quantitativen Unterschieden basiert, keineswegs aber Glanz, sowie Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität den Metalloiden völlig abspricht.

---

a). Ueber das Vorkommen der Metalle in der Natur.

Frage 2. Wie finden sich die Metalle in der Natur?

Antwort. Von den Metallen [1]) finden sich einige aus der Reihe der Schwermetalle in sog. gediegenem Zustande, d. h. unverbunden. Meist aber sind die in der Natur vorkommenden gediegenen Metalle [2]) mit anderen mehr oder weniger stark vermischt. Sie finden sich ausschliesslich in den Gesteinen der ältesten

[1]) Siehe Erkl. 3.
[2]) „ „ 4.

Erkl. 3. Die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle können wegen ihren chemischen Eigenschaften, namentlich ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, gediegen in der Natur nicht vorkommen.

Formationen in kleinen Mengen eingesprengt, sowie in den durch Zertrümmerung daraus entstandenen Ablagerungen. Die übrigen Schwermetalle kommen fast nur vererzt als sog. Erze [1]) vor. Letztere bilden Lager, Gänge oder Stöcke in den Gesteinen fast aller Formationen, entweder an ihrer ursprünglichen Bildungsstätte oder dieselben sind infolge mechanischer Einflüsse (vulkanische Vorgänge bezw. Wirkung des Wassers) an andere Plätze transportiert. Von den Erdmetallen [2]) kommen die Oxyde in der Natur allein, am häufigsten aber mit Kieselsäure verbunden in den Silikaten vor. Die Erdmetalle finden sich in Form ihrer kieselsauren, kohlensauren und schwefelsauren Salze, die Alkalimetalle hauptsächlich als kieselsaure Salze und besonders das Natrium in Form seines chlorwasserstoffsauren Salzes.

[1]) Siehe Erkl. 5.
[2]) „ „ 6.

Erkl. 4. Während das natürliche Silber in gediegenem Zustande meist völlig rein vorkommt, sind dem in der Natur gefundenen Golde fast immer Silber, dem Platin die sog. Platinmetalle beigemengt.

Erkl. 5. Als Erze bezeichnen wir die natürlich vorkommenden Verbindungen der Schwermetalle mit Sauerstoff, Schwefel, sowie die kohlensauren Salze derselben.

Erkl. 6. Oxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle können nicht natürlich vorkommen, da sie sich in Wasser überaus leicht lösen und mit Säuren, welche sich in der Natur wirklich finden, sich sofort zu Salzen umsetzen würden.

---

b). Ueber die Eigenschaften der Metalle.

Frage 3. Durch welche weiteren Eigenschaften sind die Metalle charakterisiert?

Antwort. Ausser dem sog. Metallglanz [1]) und der Fähigkeit, Wärme und Elektricität gut zu leiten, besitzen die Metalle im wesentlichen folgende Eigenschaften:

Mit Ausnahme des (tropfbar flüssigen) Quecksilbers sind alle bei gewöhnlicher Temperatur starr, lassen sich schmelzen, sind teils weich, teils spröde, teils dehnbar oder duktil [2]) und kristallisieren [3]) regulär oder hexagonal-rhomboëdrisch (nur Zinn kristallisiert quadratisch).

Dieselben sind undurchsichtig; nur das Gold macht eine Ausnahme, indem es zu dünnen Blättchen, dem Blattgolde der Goldschläger, ausgearbeitet, das Licht mit grüner Farbe durchlässt.

Im Gegensatz zu den Metalloiden vereinigen sie sich meist nicht mit Wasserstoff, bilden aber sämtlich mit Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 7 u. Antw. der Frage 30 (Bd. I).
[2]) „ „ 8
[3]) „ „ 9.

Erkl. 7. Alle Metalle in grösseren Stücken zeigen jenen eigentümlichen, spiegelnden Glanz, welcher unter dem Namen Metallglanz bekannt ist. Werden dieselben aber äusserst fein pulverisiert oder durch gewisse chemische Reagentien aus Lösungen ihrer Salze niedergeschlagen, so fehlt ihnen meistens dieser Glanz, vielmehr stellen sie dann schwarze oder graue Pulver dar. Reibt man letztere aber mit harten glatten Körpern, z. B. dem sog. Polierstahl, oder erhitzt man dieselben zum Schmelzen, so nehmen sie jenen charakteristischen Glanz wieder an.

Erkl. 8. Als „dehnbar" bezeichnet man diejenigen Metalle, welche durch Schlagen mit dem Hammer resp. durch geeignete Walzvorrichtungen entweder bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zu dünnen Platten verarbeitet werden können. Alle die Metalle, welche unter dem Hammer in Stücke zerspringen, z. B. das Arsen, Antimon und Wismut, heissen „spröde". Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Zink; bei gewöhnlicher Temperatur ist es brüchig, bei 100° dehnbar, bei 200° wieder spröde.

Schliesslich gibt es noch eine Reihe von Metallen, welche dehnbar sind und gleichzeitig selbst in dünnen Plättchen soviel Festigkeit, d. i. Widerstandskraft gegen Zerreissen, besitzen, dass sie sich zu Draht ausziehen lassen. Metalle, bei welchen diese beiden Eigenschaften, Dehnbarkeit und Festigkeit, zusammen vorkommen, bezeichnet man als „duktile".

Erkl. 9. Da es an geeigneten Lösungsmitteln fehlt, von denen die Metalle als solche unzersetzt aufgenommen werden, so ist es nicht leicht, Metalle auf künstlichem Wege zur Kristallisation zu bringen.

Indessen zeigen fast alle nach voraufgegangenem Schmelzen erstarrte Metalle beim allmählichen Erkalten auf ihrer Oberfläche oder im Innern Spuren von mehr oder weniger deutlicher Kristallisation. Anderseits ist diese kristallinische Struktur der Metalle von grossem Einfluss auf deren Festigkeit, indem solche mit deutlich ausgesprochenem Kristallisationsvermögen meist geringe Festigkeit besitzen resp. brüchig sind. Hieraus darf man aber nicht folgern, dass nicht leicht kristallisierende Metalle auch grosse Festigkeit besitzen, wie es z. B. das Blei lehrt.

Erkl. 10. Nach *Libavius* ist die Bezeichnung „Amalgam" von dem griech. *μάλαγμα* (malagma) = erweichender oder weicher Körper abzuleiten (siehe im I. Bd. die Erkl. 1092—1095).

Oxyde; letztere geben mit Wasser die sog. Basen [1]), während die Oxyde der Metalloide sich mit Wasser zu den Säuren vereinigen. Sie gehen sämtlich Verbindungen mit Chlor, Schwefel und anderen Metalloiden ein und vereinigen sich ferner untereinander zu Verbindungen, welche Legierungen oder, falls Quecksilber einen Bestandteil derselben ausmacht, Amalgame [2]) genannt werden.

[1]) Siehe Antwort der Fragen 119 u. 120 (Bd. I).
[2]) „ Erkl. 10.

c). Geschichtliches über die Metalle.

Frage 4. Was ist in geschichtlicher Beziehung von den Metallen erwähnenswert?

Antwort. Die alten Kulturvölker kannten folgende Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, für welche sie bereits die Hämmerbarkeit, den Glanz und die Schmelzbarkeit als besonders charakteristisch [1]) hervorhoben. Zu diesen Metallen kamen bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ca. weitere sechs hinzu. Als dann aber die analytische Chemie wesentlich vervollkommt wurde, vor allem *Davy* 1807 erkannt hatte, dass die Alkalien und Erden keine einfachen Substanzen, sondern Sauerstoffverbindungen von gewissen Metallen sind, und als er auch daraus die Abscheidung der letzteren lehrte, da wuchs die Zahl der bekannten Metalle schnell. In den allerletzten Jahren sind weiter mit Hilfe der Spektralanalyse [2]) zahlreiche Metalle ent-

[1]) Siehe Erkl. 11.
[2]) „ „ 12.

Erkl. 11. Der erste, welcher dem Wesen der Metalle nachforschte, war *Geber*; nach ihm enthält jedes Metall zwei Bestandteile, nämlich 1). Quecksilber als Träger der Schmelzbarkeit, Dehnbarkeit und des Glanzes, 2). Schwefel als Träger der Veränderlichkeit durch die Wärme. Die Verschiedenheit der einzelnen Metalle beruht nach ihm allein auf der verschiedenen Menge und Form, in denen jene beiden Bestandteile nebeneinander vorkommen. Diese Lehre blieb lange bestehen, obgleich *Basilius Valentinus* (am Ende des 15. Jahrh.) sich zu der Annahme eines dritten Bestandteils genötigt sah, nämlich des „Salzes", womit er das beim Erhitzen zurückbleibende bezeichnete. Um 1700 definierte *Stahl* der von ihm begründeten Phlogistontheorie entsprechend die Metalle als Verbindungen von Metallkalk (= dem Salz von *Basilius Valentinus*) und Phlogiston. Erst *Lavoisier* erkannte, nachdem er die Phlogistontheorie und die ihr angepasste Lehre *Stahls* von den Metallen als unhaltbar erwiesen hatte, die letzteren als einfache Körper.

deckt, so dass man bis jetzt mehr als 50 derselben kennt.

Erkl. 12. Zahlreiche Verbindungen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und einiger Schwermetalle vermögen, in einer nicht leuchtenden Flamme verdampft, derselben charakteristische Färbungen zu verleihen. Wird eine so gefärbte Flamme durch ein Prisma betrachtet, so erblickt man ein Spektrum, d. h. ein in die Länge gezogenes Bild von einem Teil der Flamme. In diesem Spektrum treten an ganz bestimmten, immer wiederkehrenden Stellen charakteristisch gefärbte Linien auf. Während beim Einführen verschieden färbender Körper in eine Flamme dem blossen Auge die weniger helle Färbung gewöhnlich von der intensiveren verdeckt wird, so zeigt das beim Hindurchsehen durch ein Prisma erhaltene Spektrum für jede einzelne in der Flamme glühende Substanz die derselben eigenen hellen Linien an, welche entweder gleichzeitig erscheinen oder, falls die Produkte verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nacheinander auftreten. Aus der Beschaffenheit eines solchen Spektrums kann man daher die in einer Flamme als Gase glühenden Produkte bestimmen. Hierauf beruht die im Jahre 1859 von *Kirchhof* und *Bunsen* begründete Spektralanalyse. Näheres darüber sowie über die bei derselben benutzten Apparate: Spektralapparat, Spektroskop etc. siehe in demjenigen Lehrbuch der *Kleyer*schen Encyklopädie, welches die Physik behandelt.

---

d). Ueber die Einteilung der Metalle.

Frage 5. Wie teilt man zweckmässig die Metalle ein?

Antwort. Man teilt die Metalle, je nachdem ihr spezif. Gewicht kleiner oder grösser als 5 ist, zunächst in zwei grosse Gruppen ein, in die der leichten und die der schweren Metalle, jede dieser beiden Gruppen alsdann weiter in verschiedene Unterabteilungen nach folgendem Schema:

A.

Leichte Metalle oder Leichtmetalle.

a). Die Metalle der Alkalien [1])	1). Kalium . .	K
	2). Rubidium .	Rb
	3). Cäsium . .	Cs
	4). Natrium .	Na
	5). Lithium .	Li
b). Die Metalle der alkalischen Erden [2])	1). Baryum . .	Ba
	2). Strontium .	Sr
	3). Calcium .	Ca
	4). Magnesium	Mg

[1]) Siehe Erkl. 13.
[2]) „ „ 14.

Erkl. 13 Die Metalle der Alkalien oder Alkalimetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmelzen bei niedriger Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie sind leichter als Wasser (Rubidium ausgenommen), besitzen überaus starke Affinität zum Sauerstoff, zersetzen das Wasser äusserst energisch unter Wasserstoffentwickelung, wobei sie gleichzeitig in Hydroxyde übergeführt werden. Letztere sind in Wasser leicht löslich, und die so entstehenden Lösungen besitzen stark basische Eigenschaften. In Wasser sind die kohlensauren Salze der Alkalimetalle leicht löslich. — Den Verbindungen der Alkalimetalle sind in jeder Hinsicht die des Ammoniums ähnlich. Letztere werden daher im vorliegenden Werke anhangsweise bei den Alkalimetallen besprochen. Schon jetzt sei darauf hingewiesen, dass es noch nicht gelungen ist, das den Ammoniumverbindungen zu Grunde liegende Element (bezw. Radikal), welches den Alkalimetallen entspräche, zu isolieren, dass aber das dem Kalium- und Natriumamalgam analoge Ammoniumamalgam existiert und auch genau erforscht ist.

Erkl. 14. Die Metalle der alkalischen Erden sind bei gewöhnlicher Temperatur hart, besitzen Duktilität und ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist schwächer als die der Alkalimetalle. Das Wasser wird von Baryum, Strontium und Calcium ebenfalls zersetzt (von Magnesium selbst beim Kochen nur langsam). Ihre Oxyde, welche durch Kohle, Eisen oder Wasserstoff nicht zu Metall reduziert werden können, vereinigen sich mit Wasser zu Hydroxylverbindungen, welche schwächer basisch sind und sich weniger leicht in Wasser lösen als die Alkalihydroxyde. (Die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Baryum- zum Magnesiumhydrat bedeutend ab, so dass letzteres darin fast unlöslich ist.) Die kohlensauren Salze der Erdmetalle sind in Wasser unlöslich.

c). Die Metalle der eigentlichen Erden[1]

1). Aluminium Al
2). Beryllium Be
3). Zirkonium Zr
4). Scandium . Sc
5). Yttrium . . Y
6). Erbium . . E
7). Terbium . Tr
8). Ytterbium Yb
9). Thorium . Th
10). Cerium . . Ce
11). Lanthan . La
12). Didym . . Di

Erkl. 15. Die Metalle der eigentlichen Erden, welche mit Ausnahme von Aluminium und Beryllium als solche nur wenig erforscht sind, haben ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser und zersetzen dieses bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Ihre Oxyde (Erden genannt) sind in Wasser unlöslich, ebenso wie die ihnen entsprechenden Hydroxylverb ndungen. Letztere geben mit Säuren Salze, verbinden sich aber auch mit starken Basen, besitzen also gleichzeitig basischen und sauren Charakter.

B.

Schwere Metalle oder Schwermetalle.

a). Unedle Metalle[2] . .

1). Mangan . . Mn
2). Eisen . . Fe
3). Chrom . . Cr
4). Uran . . . U
5). Kobalt . . Co
6). Nickel . . Ni
7). Zink . . . Zn
8). Cadmium . Cd
9). Kupfer . . Cu
10). Gallium . . Ga
11). Indium . . In
12). Blei . . . Pb
13). Thallium . Tl
14). Zinn . . . Sn
15). Germanium Ge
16). Titan . . . Ti
17). Tantal . . Ta
18). Niobium . Nb
19). Wolfram . W
20). Molybdän . Mo
21). Vanadium . V
22). Wismut . . Bi

Erkl. 16. Für die unedlen, schweren Metalle lassen sich nicht mehr bestimmte allgemeine Gruppeneigenschaften angeben. Sie bilden meist mehrere Verbindungen mit Sauerstoff, welche beim Glühen für sich beständig, durch Kohlenstoff oder Wasserstoff aber reduziert werden, in Wasser schwer- bis unlöslich und ihrem chemischen Verhalten nach teils basische, teils saure, teils indifferente Eigenschaften besitzen.

Erkl. 17. Die edlen Schwermetalle sind ausser durch ihren hohen Metallglanz durch äusserst geringe Affinität zum Sauerstoff charakterisiert, verändern sich an der Luft selbst beim Erhitzen nicht, d. i. sie nehmen keinen Sauerstoff auf. Dieselben vermögen Wasser unter keinen Umständen zu zersetzen. Ihre Oxyde und Hydroxyde, welche nur auf indirektem Wege dargestellt werden können, sind in Wasser unlöslich und teils basischer, teils saurer Natur.

b). Edle Metalle[3] . . .

1). Quecksilber Hg
2). Silber . . Ag
3). Gold . . . Au
4). Platin . . Pt
5). Palladium . Pd
6). Iridium . . Ir
7). Ruthenium Ru
8). Rhodium . Rh
9). Osmium . . Os

[1]) Siehe Erkl. 15.
[2]) „ „ 16.
[3]) „ „ 17.

A. Leichte Metalle oder Leichtmetalle.

a). Ueber die Metalle der Alkalien, die Alkalimetalle im allgemeinen.

Frage 6. Durch welche allgemeinen Eigenschaften sind die Alkalimetalle charakterisiert?

Antwort. Die Metalle der Alkalien oder Alkalimetalle sind sämtlich einwertig, mit Ausnahme des Rubidiums leichter als Wasser, besitzen im frischen Zustande starken Glanz, den sie jedoch in Berührung mit der atmosphärischen Luft sehr rasch verlieren, indem sie sich infolge ihrer grossen Affinität zum Sauerstoff überaus leicht oxydieren. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen sie bereits äusserst energisch das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff, wobei sie selbst in Hydroxyde übergeführt werden. Diese sind in Wasser leicht löslich und lassen sich bei hoher Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Ihre Hydroxylverbindungen, welche man allgemein als Alkalien bezeichnet, sind die stärksten Basen. Mit wenigen Ausnahmen sind die Salze der Alkalimetalle sämtlich in Wasser leicht löslich. Ihre kohlensauren Salze sind beständig, indem sie selbst bei starkem Glühen kein Kohlensäureanhydrid abgeben.

I. Ueber das Kalium.

Symbol = K oder Ka. Atomgewicht = 39. Einwertig.

1). Ueber das Vorkommen des Kaliums im allgemeinen.

Frage 7. Wie findet sich das Kalium in der Natur?

Erkl. 18. Ueber die Herkunft des Wortes „Kalium" ist folgendes anzuführen:

H. Davy nannte das von ihm auf elektrolytischem Wege aus Kaliumhydroxyd abgeschiedene Metall „Potassium". Letzteres übersetzte *Gilbert* ins Deutsche durch „Kalium". Diese Bezeichnung steht in offenbarer Beziehung zum Worte „Alkali", welches arabischen Ursprungs und aus dem arabischen Worte „kaljun" = Pflanzenasche und dem vorgesetzten Artikel „al" gebildet worden ist. Anfänglich bezeichneten die Araber mit „alkaljun" das in der Asche der Strandpflanzen enthaltene Natriumkarbonat, fassten aber im Laufe der Zeit unter diesem gemeinschaftlichen Namen auch das Ammonium-

Antwort. Das Kalium [1]) kann wegen seiner Eigenschaften weder in freier Form noch als Oxyd in der Natur vorkommen. Mit anderen Elementen verbunden findet es sich dagegen in grossen Mengen. Vor allem bildet es als kieselsaures Salz in Gemeinschaft mit anderen Silikaten die Feldspat- und Glimmergesteine, welche ihrerseits an dem Aufbau der (älteren) Gebirge vorwiegend beteiligt sind. Da aus letzteren infolge allmählicher Verwitterung [2]) durch die Atmosphärilien, die

[1]) Siehe Erkl. 18.
[2]) „ „ 19.

karbonat, sowie das in der Asche von Landpflanzen vorkommende Kaliumkarbonat zusammen.

Erkl. 19. Der Zerfall der Gebirgsmassen sowie die damit in Zusammenhang stehende Bildung der Ackerkrume unter dem Einfluss der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Kohlensäure und der Wasserdämpfe, der sog. Atmosphärilien, kann durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$2KAlSi_3O_8 + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 + 4SiO_2$$

Kalifeldspat (Orthoklas), Kohlensäureanhydrid, Wasser, Kaliumkarbonat, Thon, Siliciumdioxyd

Hiernach entsteht z. B. aus Feldspat und in ähnlicher Weise aus dem analog zusammengesetzten Kaliglimmer neben Kaliumkarbonat ein Aluminiumsilikat = Thon und Siliciumdioxyd = Sand. Letztere zwei Bestandteile setzen aber vorwiegend die Ackererde zusammen, welcher ausserdem das nach obiger Gleichung entstandene Kaliumkarbonat beigemengt ist. Letzteres, ebenso wie die durch weitere Umsetzungen daraus entstehenden Kaliumsalze werden wegen ihrer Löslichkeit in Wasser von den Pflanzen aufgenommen, zu deren Gedeihen sie unbedingt erforderlich sind (daher die Düngung mit Kalisalzen), anderseits gelangen jene Kaliumverbindungen mit den zur Ernährung dienenden Pflanzen weiter in den tierischen Körper, worauf das Vorkommen von Kaliumsalzen im Tierfleisch, in dem sog. Wollschweiss der Schafe u. s. w. zurückzuführen ist.

sog. Ackerkrume, d. i. der Ackerboden vorwiegend entstanden ist und noch entsteht, so ist es auch in letzterem sowie in den darauf wachsenden Pflanzen reichlich enthalten, zu deren Gedeihen es überhaupt erforderlich ist. Schliesslich macht das Kalium einen nie fehlenden Bestandteil des tierischen Körpers aus und findet sich vor allem im Fleisch. Neben Chlornatrium kommt das Kaliumsulfat und Chlorkalium im Meerwasser vor, sowie in allen jenen Salzlagern, welche, wie die von Stassfurt bei Magdeburg, von Kalucz in Galizien u. a., nach geologischen Untersuchungen durch Austrocknen gewaltiger Meeresbecken entstanden sind.

---

2). Ueber die Darstellung des Kaliums im allgemeinen.

Anmerkung 2. Bei allen Experimenten mit metallischem Kalium sowie überhaupt mit den freien Alkalimetallen ist die grösste Vorsicht zu beachten, da sich dasselbe einerseits an der Luft äusserst leicht oxydiert, anderseits aber mit Wasser sehr energisch unter Bildung von Kaliumoxyd bezw. Kaliumlauge reagiert, wobei der frei werdende Wasserstoff sich meistens entzündet. Man darf also Kalium nie längere Zeit an der Luft liegen lassen, sondern muss es stets unter trockenem Steinöl aufbewahren, von welchem es vor der Berührung mit Luft geschützt wird. Auch darf man es nicht direkt mit den Händen berühren, weil diese wegen ihrer natürlichen Feuchtigkeit Anlass zur Bildung des scharf ätzenden, die Haut verbrennenden Kaliumhydroxyds geben würden. Aus diesem Grunde ist es nötig, das metallische Kalium, sobald es sich z. B. um ein Zerschneiden desselben handelt, zum Teil mit trockenem Fliess- oder Filtrierpapier zu umhüllen, welches einerseits das anhängende Petroleum aufsaugt, andererseits aber eine direkte Berührung von Hand und Metall verhindert.

Frage 8. Wie gewinnt man metallisches Kalium?

Erkl. 20. Das Kalium, welches auch noch die Namen: Potassium und Tanär führt, wird englisch und französisch = Potassium, spanisch = Potasio und italienisch = Potassio genannt.

Antwort. Das metallische Kalium[1]) kann nach folgenden Methoden gewonnen werden:

1). Durch Zersetzung von Kaliumoxyd-

[1]) Siehe Erkl. 20.

Erkl. 21. *Davy* gelang es (1807) zuerst, durch einen starken, einer kräftigen *Volta*schen Säule entstammenden galvanischen Strom schwach angefeuchtetes Aetzkali zu zerlegen. Dasselbe befand sich in einem als Kathode dienenden Platinlöffelchen, während der als Anode benutzte Platindraht des positiven Pols in das Aetzkali eintauchte. Beim Schliessen des Stroms schmolz das Kalihydrat und zu gleicher Zeit schieden sich an dem Platinlöffel, d. i. dem negativen Pole, metallische Kugeln aus, welche von *Davy* gesammelt und als neues Element — später in Deutschland Kalium genannt — erkannt wurden. Mit dieser Thatsache fiel die bisherige Annahme, dass die sog. Alkalien einfache Körper seien, was auch von *Lavoisier* bereits lange vorher angezweifelt war.

Da bei dem *Davy*schen Versuche das entstandene Kalium mit der Luft in Berührung kommt, sich also nur schwer in reinem Zustande isolieren lässt, so hat *Seebeck* dieses Experiment dahin modifiziert, dass er kleine hohle Kegel aus entwässertem Kalihydrat sich darstellte, welche er mit reinem Quecksilber füllte und auf ein als Anode (positiver Pol) dienendes Platinblech stellte, während in das Quecksilber die Kathode eintauchte. Das an letzterer abgeschiedene Kalium vereinigt sich sofort mit dem Quecksilber zu Amalgam, welches weit beständiger ist als das metallische Kalium. Erhitzt man jenes in einer Retorte, in welche zugleich etwas Steinöl gegossen ist, um durch dessen Dampf die Luft daraus zu verdrängen, so destilliert das Quecksilber bei 360° über, während metallisches Kalium zurückbleibt.

Erkl. 22. Die Darstellung des metallischen Kaliums durch Zersetzung von geschmolzenem Aetzkali mittels weissglühenden Eisens ist von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt. Später fand *Curaudau*, dass sich das Kalihydrat auch durch Kohle bei Weissglühhitze zu Metall reduzieren lässt. Da aber ersteres bei dieser Temperatur bereits flüchtig ist, so konnte nach letzterer Methode das Kalium nur in sehr schlechter Ausbeute gewonnen werden.

Erkl. 23. Da durch Reduktion mittels Kohle Aetzkali infolge seiner Flüchtigkeit nur unvollständig zu Kaliummetall reduziert wird, verwandte *Brunner* statt des Kalihydrats das leicht wasserfrei zu erhaltene und absolut feuerbeständige Kaliumkarbonat (Pottasche) und schuf dadurch eine Methode, welche noch jetzt ihrem Prinzip nach im Gebrauch ist. Verbessert wurde dieselbe von *Donny* und *Mareska*, später noch von *Wöhler*. Die Reduktion wird in Zugöfen (siehe Fig. 1) ausgeführt, welche dermassen konstruiert sind, dass der zu einem hohen, gut ziehenden Schornstein *S* führende Heizraum *H* Cylinderform und eine Höhe von mindestens $1/2$ Meter über dem aus starken Eisenstäben *E* gebildeten Rost *R* besitzt. In der Mitte der Vorderwand befindet sich eine kreisförmige, durch einen eisernen Ring eingefasste Oeffnung *O*, zu

hydrat mittels eines starken galvanischen Stroms [1]). Letzterer zerlegt hierbei das Kaliumhydroxyd in Wasserstoff, Sauerstoff und Kalium. Von diesen werden das Kalium in Form von kleinen Metallkugeln nebst dem Wasserstoff am negativen Pol der den Strom erzeugenden galvanischen Säule abgeschieden,

2). wenn geschmolzenes Kalihydrat mit Eisen [2]) in Berührung kommt, welches bis zur Weissglut erhitzt ist. Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kalihydrat}}{3\,KOH} + \underset{\text{Eisen}}{2\,Fe} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_3}$$

vermag das weissglühende Eisen dem Kaliumhydroxyd den Sauerstoff zu entziehen, da bei dieser hohen Temperatur die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff die von Kalium zu Sauerstoff überwiegt, infolgedessen Kalium in Dampfform mit Wasserstoff gemischt entweicht, während Eisenoxyd zurückbleibt.

3). Durch Erhitzen von Schwefelkalium mit Eisenfeile bis zur Rotglut. Entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelkalium}}{K_2S} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS}$$

vereinigt sich das Eisen mit dem Schwefel des Kaliumsulfids und macht aus letzterem Kalium frei.

Diese genannten Methoden haben keine praktische Bedeutung. In der Technik gewinnt man das metallische Kalium ausschliesslich

4). durch Zersetzung des kohlensauren Kalis mittels Kohle bei Weissglühhitze [3]). Unter Kohlenoxydbildung wird bei der genannten Temperatur das Karbonat von der Kohle zu metallischem Kalium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat (Pottasche)}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} = \underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3\,CO}$$

reduziert. Man benutzt als Material zur Darstellung am zweckmässigsten den aus

[1]) Siehe Erkl. 21.
[2]) „ „ 22.
[3]) „ „ 23.

derem Verschlusse ein rundes Eisenblech dient, welches mittels Schrauben fest auf den eisernen Ring aufpasst und in der Mitte ein Loch für das die Retorte *G* mit Vorlage *V* verbindende Rohr *L* besitzt. Als Retorten verwendet man schmiedeeiserne Gefässe, welche vor dem Gebrauch im Innern sorgfältig getrocknet und durch anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrom von Rost befreit werden müssen. Eine in die Oeffnung der Retorte luftdicht eingeschraubte Röhre *L* führt zur Vorlage. Diese besteht am zweckmässigsten aus zwei kupfernen, von aussen kühlbaren Kasten K^1 und K^2, deren unterer K_1 oben offen und zur Hälfte mit Steinöl gefüllt ist, während umgekehrt der obere K_2 unten offen ist und in den unteren bequem hineinpasst. Ausserdem befinden sich in der Vorlage drei Oeffnungen: eine *a* für das Verbindungsrohr, dieser genau gegenüber eine zweite *b* für den zur Reinigung des Verbindungsrohrs dienenden Hohlbohrer *B*, sowie eine dritte *c*, damit das bei der Reaktion entstehende Kohlenoxyd entweichen kann.

Um das für die Reduktion geeignete Material zu gewinnen, glüht man zweifach weinsaures Kalium, den sog. Weinstein, in einem Tiegel, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Der so erhaltene Rückstand besteht aus einem innigen Gemenge von Kaliumkarbonat und Kohlenstoff. Da der Gehalt an letzterem, welcher jedesmal durch eine Analyse bestimmt werden muss, zur vollständigen Umwandlung des Karbonats nicht genügt, weil ein Teil des Kohlenstoffs aus dem Weinstein anderweitig verändert wird, so fügt man noch so viel pulverisierte Holzkohle hinzu, dass jenes Verhältnis $K_2CO_3 : 2C$ möglichst genau erreicht ist.

Die mit diesem Gemenge gefüllte und äusserlich mit einem Mantel von Thon umgebene Retorte *G* wird auf zwei feuerfeste Steine *St* gelegt, welche direkt auf dem Rost *R* aufgemauert sind. Nun wird die rings von Kohlen umgebene Retorte allmählich bis zur Weissglut erhitzt. Sobald bei dieser Temperatur vorn aus dem Verbindungsrohr *L* grüne Kaliumdämpfe, gemengt mit einem entzündlichen aus Kohlenoxyd bestehenden Gas, entweichen, verbindet man die Retorte *G* mit der von aussen gekühlten Vorlage *V* und setzt das Erhitzen 3—4 Stunden fort. Um eine Verstopfung des Verbindungsrohrs durch etwa kondensierten Kaliumdampf zu vermeiden, ist vermittels des Hohlbohrers *B*

Pottasche und Kohlenstoff bestehenden Rückstand, welcher beim Glühen gewisser organischer Kalisalze, z. B. des Weinsteins, erhalten wird:

$$2\,KHC_4H_4O_6 = K_2CO_3 + C_3 +$$

Saures weinsaures Kalium (Weinstein) — Kohlensaures Kalium — Kohlenstoff

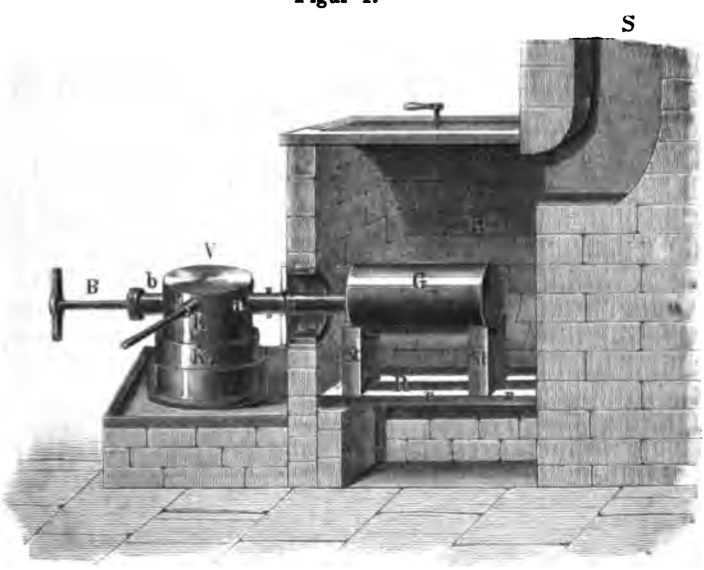
$$5\,H_2O + 4\,CO$$

Wasser — Kohlenoxyd

Wird dieser mit Kohle bis zur Weissglut in besonders konstruierten Oefen erhitzt, so entweichen reichliche Mengen von Kalium in Dampfform, die in Vorlagen unter Steinöl kondensiert werden.



Figur 1.



während der ganzen Operation obiges Verbindungsrohr von Zeit zu Zeit zu säubern. Das überdestillierte Kalium sammelt sich in der Vorlage *V* unter dem Steinöl in Form von Klumpen oder Kugeln neben einer schwarzen aus Kohlenoxyd und Kalium bestehenden, Kohlenoxydkalium genannten Masse an, von welcher das Metall sofort befreit werden muss, da es andernfalls selbst unter Steinöl hart und explosiv wird. Zur Reinigung unterwirft man das rohe metallische Kalium einer zweiten Destillation aus Eisengefässen von ähnlicher Konstruktion wie oben, oder man füllt das Kalium in Leinenbeutel, welche unter Steinöl auf 60 bis 70° erwärmt werden. Presst man nun die Beutel ebenfalls unter Steinöl aus, so dringt das geschmolzene metallische Kalium durch die Leinwand hindurch, während in den Beuteln jene schwarze explosive Substanz zurückbleibt. Das so erhaltene Kalium ist kohlenstofffrei und entzündet sich nicht mehr freiwillig.

3). Ueber die Eigenschaften des Kaliums im allgemeinen.

Frage 9. Welche Eigenschaften besitzt das Kalium?

Antwort. Das Kalium ist (in frischem Zustande) ein stark glänzendes, silberweisses Metall mit einem Stich ins Bläuliche. Sein spezif. Gewicht beträgt 0,875. An der Luft [1]) verliert es sehr schnell seinen Glanz, indem es sich infolge von Sauerstoff- resp. Kohlensäureaufnahme mit einer Oxyd- bezw. Karbonatschicht überzieht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so weich, dass es sich wie Wachs kneten lässt; bei 0° wird es spröde, schmilzt bei 62,5° und siedet bei 720 bis 738°. Bei dieser Temperatur (Rotglühhitze) wird es dampfförmig und bildet alsdann ein grünlich gefärbtes Gas. Es ist härter als Natrium, das von ihm geritzt wird, aber weicher als Lithium, Calcium und Blei. Unter bestimmten Verhältnissen kann es kristallisiert erhalten werden [2]). Am wichtigsten ist sein Verhalten gegen Wasser, welches von ihm so energisch zersetzt wird, dass der in Freiheit gesetzte Wasserstoff zur Entzündung gelangt. Mit den Halogenen, dem Schwefel und zahlreichen anderen Elementen verbindet es sich sehr heftig, meist unter Explosionserscheinungen. So

[1]) Siehe die Erkl. 24 und 25.
[2]) „ Erkl. 26.

Erkl. 24. Während das metallische Kalium an ganz reiner, trockener Luft sich nicht verändert, verwandelt es sich an gewöhnlicher, feuchter, kohlensäurehaltiger Luft allmählich in Kalihydrat und Kaliumkarbonat. Um es möglichst vor Luftzutritt zu schützen, bewahrt man es unter trockenem Steinöl oder Petroleum auf, welches ohne jede Einwirkung darauf ist. — Beim Experimentieren mit trockenem Kalium verdrängt man am zweckmässigsten vorher aus den betreffenden Apparaten die atmosphärische Luft durch ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff.

Erkl. 25. Die überaus grosse Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ergibt sich auch aus seiner Eigenschaft, die Oxyde des Stickstoffs, Kohlensäureanhydrid und selbst Kohlenoxyd zu reduzieren (siehe Bd. I Seite 348 u. 349, Experiment 166 u. 167).

Erkl. 26. Um Kalium in kristallisierter Form zu erhalten, schmilzt man ein blankes Stückchen desselben in einer zugeschmolzenen und mit einem indifferenten Gase, z. B. Leuchtgas, gefüllten Röhre. Beim langsamen Erkalten erstarrt das geschmolzene Kalium zu einem Gemenge von quadratischen, bläulich schimmernden Oktaedern.

vereinigt es sich beim Erhitzen mit Phosphor im Stickstoffstrom der Gleichung:

$$2P + 3K_2 = 2PK_3$$

Phosphor Kalium Phosphorkalium

entsprechend zu Phosphorkalium [1]). Wenn es im Wasserstoffstrom auf 300—400° erhitzt wird, geht es in Wasserstoffkalium (KH_2) über:

$$K_2 + 2H_2 = 2KH_2$$

Kalium Wasserstoff Wasserstoffkalium

[1]) Siehe Erkl. 27.

Erkl. 27. Dass der beim Erhitzen von Phosphor und Kalium in einer Stickstoffatmosphäre entstehende Körper wirklich die Zusammensetzung PK_3 besitzt, ergibt sich aus dem Verhalten desselben gegen Wasser, von welchem es in Phosphorwasserstoff und Kaliumhydroxyd gemäss der Gleichung:

$$PK_3 + 3H_2O = PH_3 + 3KOH$$

Phosphorkalium Wasser Phosphorwasserstoff Kaliumhydroxyd

übergeführt wird.

4). Ueber die Verwendung des Kaliums im allgemeinen.

Frage 10. Was ist von der Verwendung des metallischen Kaliums anzuführen?

Antwort. Wegen seiner überaus grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff findet das Kalium in metallischem Zustande hauptsächlich als Reduktionsmittel [1]) Anwendung, z. B. zur Abscheidung des Bors aus Borsäureanhydrid, des Siliciums aus Siliciumdioxyd u. s. w. Seine starke Affinität zu den Halogenen befähigt es ferner zur Isolierung gewisser Elemente aus ihren Halogenverbindungen, unter anderem zur Abscheidung des Siliciums aus Chlorsilicium oder Kieselfluorkalium, des Aluminiums aus der Natriumaluminiumchlorid-Doppelverbindung [2]).

Hervorzuheben ist ferner [3]) noch die vielfache Anwendung zu Reduktionen, welche das Kalium zusammen mit Quecksilber in Form von Amalgam findet.

[1]) Siehe Erkl. 28.
[2]) „ „ 29.
[3]) „ „ 30.

Erkl. 28. In den meisten Fällen, wo es sich um Reduktion von Oxyden oder um Abscheidung der Metalle aus ihren Halogenverbindungen handelt, kann man an Stelle des Kaliums das weit billigere Natrium verwenden.

Erkl. 29. Die Abscheidung von metallischem Aluminium aus der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid mit Chlornatrium entspricht der Gleichung:

$$AlCl_3 . NaCl + 3K = Al + NaCl + 3KCl$$

Aluminiumnatriumchlorid Kalium Aluminium Chlornatrium Chlorkalium

Erkl. 30. Da das Quecksilber sich gegen die meisten Reagentien, z. B. Wasser, inaktiv verhält, in den Amalgamen also gewissermassen Kalium in verdünntem Zustande vorliegt, so werden darin auch die Eigenschaften des Kaliums bedeutend abgeschwächt. Auf Wasser wirkt daher das Kaliumamalgam viel gelinder, und, weil hierbei eine langsame regelmässige Wasserstoffentwickelung stattfindet, so gehören die Amalgame zu den namentlich bei organischen Verbindungen vielfach angewandten Reduktionsmitteln.

5). Ueber die Entdeckung des Kaliums im allgemeinen.

Frage 11. Was ist von der Entdeckung des Kaliums anzuführen?

Antwort. Bereits *Lavoisier* hatte die Vermutung ausgesprochen, dass die sog. Alkalien in gleicher Weise wie die Oxyde

der Schwermetalle Sauerstoffverbindungen seien. Diese Annahme bestätigte *H. Davy* im Jahre 1807, indem es ihm gelang, Kalihydrat durch einen kräftigen, galvanischen Strom zu zersetzen, wobei er am negativen Pol Kügelchen eines stark glänzenden Körpers erhielt, welchen er, als nicht weiter zerlegbar, als Element, als Grundbestandteil [1]) der Alkalien auffasste und „Potassium" nannte, eine Bezeichnung, welche *Gilbert* durch „Kalium" ins Deutsche übersetzte. An *Davys* epochemachende Entdeckung schlossen sich weitere zahlreiche Versuche der verschiedensten Chemiker behufs Darstellung von metallischem Kalium, welche schliesslich zu der *Brunner*schen noch heute gebräuchlichen Darstellungsweise aus Pottasche und Kohle geführt haben.

[1]) Siehe Erkl. 31.

Erkl. 31. In ähnlicher Weise wie das Kalium stellte *Davy* das Natrium dar. Wegen ihrer merkwürdigen Eigenschaften wurden diese neuen Metalle von vielen Chemikern anfänglich nicht für Elemente, sondern für Wasserstoffverbindungen derselben gehalten, umsomehr, da man um die gleiche Zeit erkannte, dass auch die Aetzalkalien, welche man selbst nach *Davys* Entdeckung der Alkalimetalle noch als Oxyde der letzteren betrachtete, Wasserstoff enthielten. Infolge eingehender Untersuchungen wurde aber bald ihre metallische Natur festgestellt.

1). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Wasserstoff.

Frage 12. Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Wasserstoff zu bemerken?

Antwort. Unter bestimmten Verhältnissen vermag das metallische Kalium sich direkt mit Wasserstoff zu der Verbindung K_2H oder K_4H_2, dem Wasserstoffkalium [1]) oder Kaliumwasserstoff, zu vereinigen.

[1]) Siehe Erkl. 32.

Erkl. 32. Das Wasserstoffkalium ist von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt, von *Troost* und *Hautefeuille* eingehend untersucht worden.

Ueber das Wasserstoffkalium oder Kaliumhydrogenid im allgemeinen.

Formel = KH_2 oder K_2H_4. Molekulargewicht = 41 oder 82.

Frage 13. Was ist von dem Kaliumwasserstoff erwähnenswert?

Antwort. Kaliumwasserstoff [1]) oder Wasserstoffkalium (KH_2 oder K_2H_4) wird erhalten, wenn man trockenen Wasserstoff über auf 300—400° erhitztes Kalium leitet. Dabei findet Absorption statt entsprechend der Gleichung:

$$K_2 + 2H_2 = 2KH_2 \quad \text{oder}$$
$$2K_2 + 4H_2 = 2K_2H_4$$

Kalium — Wasserstoff — Wasserstoffkalium

[1]) Siehe Erkl. 33.

Erkl. 33. Die Zusammensetzung des Kaliumwasserstoffs ist auf folgende Weise ermittelt:

Ueber ein abgewogenes, aus 300—400°, also nicht bis zum Glühen erhitztes Stückchen Kalium, wurde Wasserstoff geleitet. Als man dann die Wasserstoffmenge bestimmte, welche von dem Kalium absorbiert worden war, so fand man, dass dieselbe die Hälfte von derjenigen Menge beträgt, welche bei der Berührung mit Wasser

von dem gleichen Gewicht Kalium erzeugt wird. Da nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

ein Molekul Kalium 1 Molekul Wasserstoff frei macht, so absorbiert ein Atom Kalium die 1 Molekul entsprechende Wasserstoffmenge.

Das Wasserstoffkalium [1]) ist eine silberglänzende, spröde Verbindung, welche sich im Gegensatz zu dem sonst ganz ähnlichen Natriumwasserstoff an der Luft von selbst entzündet. Beim Erhitzen (über 400°), sowie im luftverdünnten Raume, zerfällt es leicht in seine Bestandteile Kalium und Wasserstoff gemäss der Gleichung:

$$2\,KH_2 = K_2 + 2\,H_2 \text{ oder}$$

$$\underset{\text{Wasserstoffkalium}}{K_2H_4} = \underset{\text{Kalium}}{K_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 34.

Erkl. 34. Das Wasserstoffkalium führt auch noch den Namen „Kaliumhydrür".

2). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff.

Frage 14. Welche Verbindungen vermag das Kalium mit Sauerstoff zu bilden?

Antwort. Das Kalium vermag mit Sauerstoff sich zu drei [1]) verschiedenen Verbindungen zu vereinigen, nämlich zu:

1). Kaliumsuboxyd $= K_4O$,

2). Kaliumoxyd $= K_2O$,

3). Kaliumhyperoxyd $= KO_2$ oder K_2O_4.

[1]) Siehe Erkl. 35.

Erkl. 35. Ausser dem Kaliumsuboxyd, dem Kaliumoxyd und dem Kaliumhyperoxyd soll noch ein Kaliumdi- und Kaliumtrioxyd existieren. Dieselben sind aber nicht genauer untersucht und besitzen nur theoretisches Interesse.

a). Ueber das Kaliumsuboxyd im allgemeinen.

Formel $= K_4O$. Molekulargewicht $= 172$?

Frage 15. Was ist von dem Kaliumsuboxyd anzuführen?

Antwort. Das Kaliumsuboxyd oder Kaliumquadrantoxyd (K_4O) wird erhalten:

a). wenn zu dünnen Scheiben zerschnittenes Kalium mit einem Volumen Luft erhitzt wird, deren Sauerstoffmenge zur Bildung von Kaliumoxyd nicht genügt:

$$\underset{\text{Kalium}}{4\,K_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Kaliumsuboxyd}}{2\,K_4O}$$

b). beim Erhitzen eines Gemisches von Kaliumoxyd oder Kaliumhyperoxyd mit metallischem Kalium entsprechend den Gleichungen:

$$K_2O + K_2 = K_4O$$
Kalium-oxyd, Kalium, Kalium-suboxyd

$$2KO_2 + 7K_2 = 4K_4O$$
Kalium-hyperoxyd, Kalium, Kalium-suboxyd

Das so erhaltene Kaliumsub-[1]) oder quadrantoxyd stellt eine grau-violette Masse dar, welche aber wenig untersucht ist.

[1]) Siehe Erkl. 36.

Erkl. 36. Nach Ansicht einiger Chemiker soll das Kaliumsuboxyd nichts weiter als ein Gemenge von Kaliumoxyd und Kalium sein, also einem Gemisch von der Zusammensetzung $K_2 + K_2O$ entsprechen.

b). Ueber das Kaliumoxyd im allgemeinen.

Formel = K_2O. Molekulargewicht = 94.

Frage 16. Wie kann das Kaliumoxyd erhalten werden?

Antwort. Das Kaliumoxyd[1]), oder Kaliummonoxyd (K_2O) entsteht:

a). beim vorsichtigen Erwärmen dünner Kaliumscheiben an trockener Luft:

$$2K_2 + O_2 = 2K_2O$$
Kalium, Sauerstoff, Kaliumoxyd

b). bei der Einwirkung von genau 1 Molekul Wasser auf 2 Atome Kalium:

$$K_2 + H_2O = K_2O + H_2$$
Kalium, Wasser, Kaliumoxyd, Wasserstoff

c). wenn 2 Molekule Kaliumhydroxyd mit 1 Molekul Kalium erhitzt werden:

$$2KOH + K_2 = 2K_2O + H_2$$
Kaliumhydroxyd, Kalium, Kaliumoxyd, Wasserstoff

d). aus Kaliumhyperoxyd durch anhaltendes Erhitzen desselben:

$$4KO_2 = 2K_2O + 3O_2$$

$$2K_2O_4 = 2K_2O + 3O_2$$
Kaliumhyperoxyd, Kaliumoxyd, Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 37.

Erkl. 37. Für „Kaliumoxyd“ findet man noch sehr häufig als Synonym irrtümlich die Namen: Kali, Pflanzenalkali, vegetabilisches Laugensalz etc. aufgeführt. Mit „Kali“ etc. bezeichnete man aber schon zu einer Zeit, wo weder das Element Kalium noch das Oxyd desselben bekannt war, das kohlensaure Kalium, die sog. Pottasche, und mit „wasserfreiem Kali“ oder „Kali“ das trockene Kaliumhydroxyd. Ausserdem spricht auch dafür, dass die Namen „Kali“ u. s. w. ursprünglich auch niemals als Synonym für Kaliumoxyd gebräuchlich gewesen sein können, indem das letztere weder früher noch später als solches irgendwelche Nutzanwendung gefunden hat oder in den Handel gekommen ist (siehe auch die Erkl. 18).

Frage 17. Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Kaliumoxyds?

Antwort. Das nach obigen Methoden[1]) dargestellte Kaliummonoxyd ist grauweiss, schmilzt beim Erhitzen bis zur Rotglut und verdampft bei noch höherer Temperatur. In Berührung mit Wasser geht es unter starker Wärmeentwickelung in Kaliumhydroxyd über, indem es gemäss der Gleichung:

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

Kaliumoxyd, Wasser, Kaliumhydroxyd

die Bestandteile des Wassers absorbiert. Durch Elektrolyse wird das Kaliumoxyd in Sauerstoff und Kalium zersetzt. Beim Erhitzen mit Kohle bis zur Weissglut wird es unter Kohlenoxydbildung zu metallischem Kalium reduziert[2]):

$$K_2O + C = K_2 + CO$$

Kaliumoxyd, Kohlenstoff, Kalium, Kohlenoxyd

Im Chlorstrom auf Rotglut erhitzt wird es in Chlorkalium übergeführt, indem nach der Gleichung:

$$2K_2O + 2Cl_2 = 4KCl + O_2$$

Kaliumoxyd, Chlor, Chlorkalium, Sauerstoff

das Chlor den Sauerstoff verdrängt und in Freiheit setzt. Wird Kaliumoxyd im Schwefeldampf erhitzt, so geht es entweder in Kaliumsulfid oder gleichzeitig in Kaliumsulfid und Kaliumsulfat über:

$$2K_2O + S_2 = 2K_2S + SO_2$$

Kaliumoxyd, Schwefel, Kaliumsulfid, Schwefeldioxyd

$$4K_2O + 2S_2 = 3K_2S + K_2SO_4$$

Kaliumoxyd, Schwefel, Kaliumsulfid, Kaliumsulfat

Erkl. 38. Um Kaliumoxyd darzustellen, kann man nicht die Methode befolgen, welche sonst bei der Darstellung der Metalloxyde gebräuchlich ist, nämlich die Zersetzung von salpetersauren Salzen bei hoher Temperatur. So zerfällt z. B. Baryumnitrat im Sinne der Gleichung:

$$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + O$$

Baryumnitrat, Baryumoxyd, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff

und Natriumnitrat scheint sich genau so zu verhalten; doch genügen die uns bis jetzt zu Gebote stehenden Gefässe nicht, weil sie die hohe für diese Zersetzung erforderliche Temperatur nicht auszuhalten vermögen und von dem schmelzenden Alkali stark angegriffen werden.

Erkl. 39. Während Kaliumoxyd von Kohle bei Weissglut zu Kaliummetall unter Bildung von Kohlenoxydgas reduziert wird, vermag umgekehrt das metallische Kalium bei Rotglut das Kohlenoxyd ebenso wie das Kohlensäureanhydrid zu reduzieren.

[1]) Siehe Erkl. 38.
[2]) „ „ 39.

c). Ueber das Kaliumhyperoxyd im allgemeinen.

Formel = KO_2 oder K_2O_4. Molekulargewicht = 71 oder 142.

Frage 18. Was ist von dem Kaliumhyperoxyd bemerkenswert?

Antwort. Das Kaliumhyperoxyd oder Kaliumtetroxyd (KO_2 oder K_2O_4) entsteht

neben Kaliumoxyd beim Verbrennen von Kalium an trockner Luft nach den Gleichungen:

$$K_2 + 2O_2 = 2KO_2$$

bezw.

$$2K_2 + 4O_2 = 2K_2O_4$$

Kalium Sauerstoff Kaliumhyperoxyd

Das Kaliumhyperoxyd [1]) bildet ein gelbes Pulver, welches nur schwer (zu einer braunschwarzen Flüssigkeit) schmilzt, im übrigen nur theoretisches Interesse besitzt.

[1]) Siehe Erkl. 40.

Erkl. 40. Das Kaliumhyperoxyd wird auch noch „Kaliumperoxyd“ und „Kaliumsuperoxyd“ genannt.

3). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Frage 19. Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff anzuführen?

Antwort. Nur eine Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff ist bekannt, nämlich:

das Kaliumhydroxyd [1]) = KOH.

[1]) Siehe Erkl. 41.

Erkl. 41. Das Kaliumhydroxyd (KOH) führt unter anderen noch folgende Namen: Aetzstein, Aetzkali, Aetzkalium, ätzendes Pflanzenlaugensalz, Kali, Kalihydrat, Kaliumoxydhydrat, Kaliumhydriumoxyd. — In fremden Sprachen wird es bezeichnet: lateinisch = Alkali vegetabile, Hydras oxydi calii, Hydras calicus, Hydras Potassae, Kali causticum = brennendes oder ätzendes Kali (vom griechischen καῦσις [kausis] d. h. Brennen), Kali hydricum, Lapis causticus chirurgorum; englisch = Caustic potash, Caustic Kali; französisch = Potasse caustique à la chaux, Hydrate de Potasse, Pièrre à cautère; arabisch = Botassa; spanisch = Potasa; italienisch = Potossa; russisch = Litoe vodnoe kali.

Ueber das Kaliumhydroxyd im allgemeinen.

Formel = KOH. Molekulargewicht = 56.

Frage 20. Auf welche Weise gewinnt man Kaliumhydroxyd?

Antwort. Das Kaliumhydroxyd (KOH) entsteht:

1). bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser:

$$K_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2$$

Kalium Wasser Kaliumhydroxyd Wasserstoff

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

Kaliumoxyd Wasser Kaliumhydroxyd

Erkl. 42. Zur Darstellung des Kaliumhydroxyds aus kohlensaurem Kalium mittels Kalkhydrats kocht man die Lösung von 1 Teil Kaliumkarbonat in ungefähr 12 Teilen Wasser mit 1 Teil Calciumhydroxyd oder sogen. gelöschtem Kalk in einem bedeckten, eisernen Topfe, bis eine abfiltrierte, klare Probe der Flüssigkeit bei der Behandlung mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust, bis also alles kohlensaure Kalium

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes** Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen **und Erklärungen am Schlusse desselben.**

3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**

4). **Monatlich** erscheinen **3—4** Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). **Das Werk** enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). **Das Werk** ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

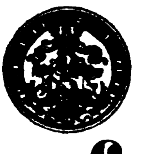
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

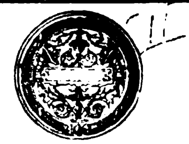
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

694. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 685. — Seite 17—32.
Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 685. — Seite 17—32. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

durch das Kalkhydrat in Kaliumhydroxyd übergeführt ist:

$$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + CO_2 + H_2O$$

Kaliumkarbonat	Salzsäure	Chlorkalium	Kohlensäureanhydrid	Wasser

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3$$

Kaliumkarbonat	Calciumhydrat	Kaliumhydrat	Calciumkarbonat

Nach beendeter Umsetzung lässt man die trübe Flüssigkeit einige Zeit sich absetzen, giesst dann die überstehende Kaliumhydratlösung vom Bodensatz vorsichtig ab, dampft dieselbe zunächst in Eisenschalen bis zum spezifischen Gewicht 1,16, zuletzt in Silberschalen soweit ein, bis der Rückstand schmilzt bezw. zu verdampfen beginnt. Dem so erhaltenen Produkte sind ausser Calciumhydroxyd, welches in Kaliumhydroxyd etwas löslich ist, auch noch geringe Mengen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumsilikat und Thonerde beigemengt, deren Gegenwart auf Verunreinigungen der technischen Pottasche zurückzuführen ist.

Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Darstellung der Kalilauge aus Holzasche, besonders Buchenholzasche, und Kalkhydrat in den sog. Aeschern. Die meist 12 % Kaliumkarbonat enthaltende Holzasche wird auf Steinplatten angefeuchtet und zu einem Haufen aufgeworfen. Zu diesem fügt man staubförmigen, gelöschten Kalk (10 % vom Gewicht der angewandten Asche), mengt beide Bestandteile durch Umschaufeln gehörig durcheinander und bringt das so erhaltene Gemisch in stehende, weite Fässer, sogen. Aescher, über deren Boden einige Zoll hoch ein zweiter durchlöcherter und mit Stroh bedeckter sog. Siebboden sich befindet. Man fügt dem Gemisch soviel Wasser hinzu, dass der Inhalt völlig davon bedeckt ist, und zieht nach 24 Stunden, in welcher Zeit die Ueberführung des Kaliumkarbonats in Kaliumhydrat beendigt ist, vermittels eines im unteren Boden angebrachten Abflusshahns die gebildete Lauge ab, welche in der obigen Weise weiter verarbeitet wird. Meist wird noch ein zweites Mal ausgelaugt; die hierbei gewonnene verdünnte Lauge dient alsdann zum Auslaugen neu gefüllter Aescher, und der in den Aeschern hinterbleibende Rückstand wird wegen seines Gehaltes an Nitraten und Phosphaten als Dungmittel benutzt. Die nach dieser Methode dargestellte Kaliumhydratlösung (Lauge) führt die Bezeichnung „A e s c h e r - oder S e i f e n s i e d e r l a u g e".

Doch ist diese Gewinnungsmethode der Kalilauge seit der hohen Entwicklung des *Leblanc*schen Sodaprozesses und infolge des dadurch bedingten niedrigen Preises der die Kalilauge in den meisten Fällen ersetzenden Natronlauge wenig mehr und nur in holzreichen Gegenden im Gebrauch.

Erkl. 43. Bei der Darstellung des Kaliumhydroxyds durch Zersetzung von kohlensaurem Kalium mittels Kalkhydrat darf die Pottaschelösung nicht zu konzentriert angewandt werden, indem sonst das entstehende Kaliumhydroxyd zersetzend auf das kohlensaure Calcium wirkt,

In der Technik gewinnt man es:

2). durch Zersetzung des kohlensauren Kaliums, der Pottasche, mittels Calciumhydroxyd, wobei sich kohlensaures Calcium und Kaliumhydroxyd bilden [1]):

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$$

Kaliumkarbonat	Calciumhydrat (Gelöschter Kalk)	Calciumkarbonat	Kaliumhydroxyd

Ausserdem wird Kaliumhydroxyd erhalten:

3). wenn 1 Teil Kaliumsalpeter mit 2—3 Teilen Kupfer- oder Eisenfeile oder -drehspänen in kupfernen oder eisernen Tiegeln ca. ½ Stunde bei schwacher Rotglut erhitzt [2]) und hierauf die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgelaugt wird:

$$2KNO_3 + 5Cu = K_2O + N_2 + 5CuO$$

Salpetersaures Kalium	Kupfer	Kaliumoxyd	Stickstoff	Kupferoxyd

$$6KNO_3 + 10Fe = 3K_2O + 3N_2 + 5Fe_2O_3$$

Salpetersaures Kalium	Eisen	Kaliumoxyd	Stickstoff	Eisenoxyd

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

Kaliumoxyd	Wasser	Kaliumhydroxyd

und

4). durch Eintragen von Kaliumsulfat in eine konzentrierte, heisse Lösung von Barythydrat, sog. Barytwasser. Hierbei wird nach der Gleichung:

$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2KOH$$

Kaliumsulfat	Barythydrat	Baryumsulfat	Kaliumhydroxyd

das Baryumhydroxyd in unlösliches Baryumsulfat verwandelt, während Kaliumhydroxyd in der überstehenden Flüssigkeit gelöst bleibt.

[1]) Siehe die Erkl. 42 und 43.

[2]) „ Experiment 69 Seite 174 Bd. I.

so dass wiederum die ursprünglichen Produkte, kohlensaures Kalium und Kalkhydrat, resultieren:

$$2KOH + CaCO_3 = K_2CO_3 + Ca(OH)_2$$

Kalium-hydroxyd, Kohlensaurer Kalk, Kohlensaures Kalium, Calciumhydrat

Frage 21. Welche Eigenschaften besitzt das Kaliumhydroxyd?

Antwort. Das Kaliumhydroxyd (KOH) bildet eine weisse, spröde, äusserst stark ätzende Masse mit kristallinischem oder strahligem Gefüge und wechselndem Wassergehalt.

Es schmilzt in der Rotglut zu einem hellen Oel, verliert dann alles Wasser, verdampft bei weiterem Erhitzen unzersetzt und zerfällt bei Weissglut in seine Bestandteile.

Man unterscheidet daher zwei Formen des festen Kaliumhydroxyds, nämlich: gewöhnliches, festes, wasserhaltiges und geschmolzenes wasserfreies Kaliumhydroxyd von 2,044 spezif. Gewicht [1]).

Das Kaliumhydroxyd löst sich unter lebhafter Wärmeentwickelung sehr leicht in Alkohol [2]) und in der Hälfte seines Gewichtes Wasser.

Es ist äusserst hygroskopisch, zerfliesst daher an der Luft sehr schnell, indem es aus derselben Wasser und Kohlendioxyd begierig absorbiert [3]):

$$KOH + xH_2O = (KOH + xH_2O)$$

Kalium-hydroxyd, Wasser, Wässerige Kaliumhydroxydlösung

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Kalium-hydroxyd, Kohlensäure-anhydrid, Kalium-karbonat, Wasser

Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base, fällt aus den Lösungen der Metallsalze die Metalle als Oxyde oder Hydroxyde, von welch letzteren aber einige, wie das Aluminium-, Chrom-, Bleihydroxyd etc., sich im Ueberschuss von Kaliumhydroxyd wieder zu salzartigen Verbindungen auflösen:

$$MgSO_4 + 2KOH = Mg(OH)_2 + K_2SO_4$$

Magnesium-sulfat, Kalium-hydroxyd, Magnesium-hydrat, Kalium-sulfat

[1]) Siehe die Erkl. 44 und 45.
[2]) „ Erkl. 46.
[3]) „ „ 47.

Erkl. 44. Wird behufs Gewinnung des festen Aetzkalis die erhaltene Lauge soweit eingedampft, bis ein Tropfen, auf ein kaltes Metallblech gebracht, vollkommen erhärtet, so erhält man das trockene Aetzkali oder Kali causticum siccum (vom latein. siccus = trocken), welches eine wechselnde Menge Wasser enthält. Wenn jedoch der Schaleninhalt weiter erhitzt wird, bis er bei einer der Glühhitze nahen Temperatur zu einem ruhig fliessenden Oel geschmolzen ist, so lässt sich durch Giessen der Schmelze auf eine Metallplatte das ebenfalls schnell erhärtende sogen. geschmolzene Aetzkali oder Kali causticum fusum (vom latein. fundo = giesse, fusum = geschmolzen) von der Zusammensetzung KOH gewinnen, welches beim weiteren Glühen kein Wasser verliert, vielmehr langsam in Dampfform entweicht.

Erkl. 45. Ausser dem Kali causticum fusum und siccum ist noch das mit 2 Molekulen Wasser kristallisierende Aetzkali von der Formel $KOH + 2H_2O$ zu erwähnen. Letzteres scheidet sich beim Erkalten sehr konzentrierter, wässeriger, heisser Lösungen in rhombischen Oktaedern oder hexagonalen Rhomboedern aus; dieselben verlieren bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure 1 Molekul Wasser und gehen in das Monohydrat $KOH + H_2O$ über.

Erkl. 46. Die Lösung von Aetzkali in Alkohol ist officinell und führt den Namen „Tinctura kalina“ (tinctura, vom latein. tingere = eintauchen, bedeutet Lösung oder Auszug). Auf der Leichtlöslichkeit des Kalihydrats in Alkohol beruht auch die Gewinnung von absolut reinem Kalihydrat bezw. die Ueberführung des durch verschiedene von der angewandten Pottasche herrührende Salze verunreinigten Aetzkalis in chemisch reines. Zu diesem Zweck übergiesst man in einem Kolben das technische Aetzkali mit absolutem Alkohol und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Die beigemengten Salze bleiben ungelöst, während in der alkoholischen Lösung das Kali allein gelöst ist. Durch Abgiessen der

letzteren, Eindampfen u. s. w. gewinnt man das reine Kalihydrat, welches die Bezeichnung „Kalium hydricum alcohole depuratum", d. h. durch Alkohol gereinigtes Aetzkali führt (depuratus, von dem latein. depurare = reinigen, bedeutet gereinigt).

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,KOH = Al_2(OH)_6 + 3\,K_2SO_4$$

Aluminiumsulfat, Kaliumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Kaliumsulfat

$$Al_2(OH)_6 + 6\,KOH = Al_2(OK)_6 + 6\,H_2O$$

Aluminiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Aluminiumoxydkalium, Wasser

Seine wässerige Lösung, die sog. Kalilauge (Liquor Kali caustici), welche in verschiedener Konzentration erhalten oder durch Auflösen von festem Kaliumhydroxyd in Wasser dargestellt wird, reagiert stark alkalisch, bläut rotes Lackmuspapier, rötet Fernambukextrakt, färbt Veilchen- und Blaukohlaufguss rot und Curcumatinktur braunrot.

Erkl. 47. Weil sowohl das feste Aetzkali als die wässerigen Lösungen desselben an der Luft begierig Kohlensäureanhydrid absorbieren und ersteres ausserdem Wasser anzieht, so muss man dieselben vor jeder Berührung mit der atmosphärischen Luft schützen. Das feste Aetzkali wird am besten in trockenen, mit Glasstopfen, welche mit Paraffin eingerieben sind, verschliessbaren Flaschen aufbewahrt, während zum Verschluss der für die Kalilösung bestimmten Gefässe am besten gute Korkstöpsel, welche mit geschmolzenem, heissem Paraffin getränkt sind, verwandt werden, weil die meist mattgeschliffenen Glasstopfen von Kalilauge stark angegriffen und so in dem Flaschenhalse leicht festgekittet werden.

Die wässerige Kaliumhydroxydlösung oder Kalilauge schmeckt sehr ätzend, fühlt sich zwischen den Fingern schlüpfrig an und zerstört die meisten organischen Stoffe, besonders die tierischen, wie Wolle und Seide, sehr leicht, in weit schwächerem Masse dagegen Pflanzenstoffe.

Wie das feste Aetzkali, so absorbieren auch seine wässrigen Lösungen energisch an der Luft Kohlendioxyd.

Der Kaliumhydroxydgehalt der sog. Kalilauge, welche in wechselnder Stärke gewonnen und benutzt wird, lässt sich, wie nachstehende Tabelle zeigt, an ihrem spezifischen Gewichte erkennen:

Tabelle über den Gehalt der wässerigen Kaliumhydroxydlösung (Kalilauge) an Kaliumhydroxyd (KOH) bei verschiedenem spezifischem Gewicht und einer Temperatur von + 15° C., von Gerlach.

Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxydprozente:	Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxydprozente:	Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxydprozente:	Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxydprozente:
1,667	60	1,472	45	1,288	30	1,128	15
1,665	59	1,462	44	1,278	29	1,119	14
1,641	58	1,450	43	1,264	28	1,111	13
1,630	57	1,438	42	1,252	27	1,110	12
1,618	56	1,425	41	1,241	26	1,092	11
1,604	55	1,411	40	1,230	25	1,083	10
1,590	54	1,400	39	1,220	24	1,074	9
1,578	53	1,387	38	1,209	23	1,065	8
1,565	52	1,374	37	1,198	22	1,058	7
1,552	51	1,361	36	1,188	21	1,049	6
1,539	50	1,349	35	1,177	20	1,041	5
1,527	49	1,336	34	1,166	19	1,033	4
1,511	48	1,324	33	1,155	18	1,025	3
1,499	47	1,311	32	1,146	17	1,017	2
1,488	46	1,309	31	1,137	16	1,009	1

Frage 22. Was ist über die Verwendung des Kaliumhydroxyds anzuführen?

Antwort. Das Kaliumhydroxyd (KOH) findet eine äusserst vielseitige Anwendung, so dass es wohl mit zu den in der Chemie am meisten gebrauchten Substanzen gerechnet werden darf. Wegen seiner überaus grossen Verwandtschaft zu den Säuren bildet es das Ausgangsmaterial bei der Darstellung vieler Kaliumsalze. Ausser im Laboratorium wird es hauptsächlich in der Seifensiederei zur Verseifung der Fette und Gewinnung der sog. Kaliseifen verwandt [1]); in Form federkieldicker Stäbchen („Stangenkali") dient es in der Gasanalyse zur Absorption und Bestimmung des Kohlensäureanhydrids sowie in der Medizin zum Aetzen [2]).

[1]) Siehe Erkl. 48.
[2]) „ „ 49.

Erkl. 48. Die Fette sind Verbindungen des Glycerins mit den sog. organischen Fettsäuren und werden durch Behandlung mit Alkalien bei höherer Temperatur in Glycerin und die Kaliumsalze der betreffenden Säuren, welche auch Kaliseifen genannt werden, zerlegt. Ausführliches hierüber findet man in *Kleyers* Encyklopädie im Lehrb. der „organischen Chemie".

Figur 2.



Erkl. 49. Um das sog. Stangenkali (Kali causticum fusum, Lapis chirurgorum, Cauterium potentiale oder Kali hydricum fusum in bacillos [von fundo = giesse und bacillus = Stab], d. h. in Stab- oder Stangenform gegossenes Kali) zu gewinnen, wird Kaliumhydroxyd in einer silbernen Schale geschmolzen und dann in eine aus zwei fest zusammengeschraubten Teilen bestehende, auf 30—40° erwärmte Metallform gegossen (siehe Fig. 2), deren inneren Kanäle poliert sind.

Frage 23. Was ist in geschichtlicher Hinsicht von dem Kaliumhydroxyd bemerkenswert?

Antwort. Die älteren Chemiker erkannten bereits frühe, dass die von ihnen mit dem gemeinschaftlichen Namen „Alkali" belegten kohlensauren Salze: kohlensaures Ammon, kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium nach heutiger Bezeichnung, durch Behandlung mit gebranntem Kalk stärker ätzende Eigenschaften annehmen, und nannten die auf diese Weise entstehenden Alkalien „ätzende" im Gegensatze zu den „milden" kohlensauren [1]). Als man die ätzenden Alkalien näher untersuchte, wurde das Ammoniak als „flüchtiges" Alkali im Gegensatz zu den beiden anderen, den „fixen", bezeichnet. Zu letzteren zählten die ursprünglich aus der Asche von Strandpflanzen (kohlensaurem Natrium) und der der Land-

[1]) Siehe Erkl. 50.

Erkl. 50. Die richtige Erklärung für die beim Behandeln mit gebranntem Kalk stattfindende Umwandlung der milden in ätzende Alkalien wurde 1756 von *Black* gegeben. Diese Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Gelöschter Kalk}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3}$$

pflanzen (kohlensaurem Kalium) gewonnenen Alkalien, deren Verschiedenheit ebenfalls allmählich sicher erkannt und in der Weise zum Ausdruck gebracht wurde, dass man letzteres, den Hauptbestandteil aller Pflanzenaschen, als „Pflanzenalkali", ersteres wegen seiner gleichfalls aufgefundenen Beziehung zu dem in grossen Mengen natürlich vorkommenden Steinsalz „Mineralalkali" nannte. Durch *Klaproths* Nachweis, dass in sehr vielen gesteinbildenden Mineralien (z. B. Leucit, Feldspat) ebenfalls Kali vorkomme, musste diese Bezeichnung aufgegeben werden; an Stelle des „Pflanzenalkalis" wurde der abgekürzte Name „Kali" eingeführt, während das bis dahin „Mineralalkali" genannte Alkali die Bezeichnung „Natron" [1]) erhielt.

Nach der Entdeckung des Kaliums wurde das Kali ebenso wie das Natron als Sauerstoffverbindung der betreffenden Metalle aufgefasst, bis im Jahre 1808 *Darcet d. J.* darauf hinwies, dass in den geglühten Aetzalkalien ausser Kalium und Sauerstoff noch ein dritter Bestandteil und zwar Wasserstoff enthalten sein müsste [2]).

[1]) Siehe Erkl. 51.
[2]) „ „ 52.

Erkl. 51. Die Bezeichnung des Mineralalkalis als „Natron" ist auf das Wort νίτρον = nitron (siehe Erkl. 504 Seite 144 Bd. I) zurückzuführen, worunter die Griechen das einerseits in Aegypten in den Natronseen natürlich vorkommende, anderseits das von den dortigen Einwohnern aus der Asche der Seepflanzen gewonnene kohlensaure Natrium verstanden.

Erkl. 52. *Darcet* gründete seine Auffassung des Kalihydrats als Oxyd des Kaliums in Verbindung mit Wasser unter anderem auf die Beobachtung, dass diejenige Menge von Alkali, welche in einer bestimmten Quantität kohlensauren Alkalis enthalten sei, mehr Säure sättigen könne, als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen Aetzkalis. Als bald darauf *Berthollet* fand, dass selbst bei Glühhitze geschmolzenes Kali das Wasser (bezw. Wasserstoff) zurückhalte, betrachtete man die Alkalien als Verbindungen von Oxyd mit Wasser und schrieb das Kali nach der älteren Schreibweise = KO, HO (Kaliumoxyd + Wasser). Erst viel später, namentlich nach der genaueren Erforschung der zwischen Basen und Säuren stattfindenden Umsetzungen („Salzbildungen") wurde die wahre Zusammensetzung der Alkalien erwiesen.

4). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff.

Frage 24. Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Stickstoff anzuführen?

Antwort. Bis jetzt ist nur eine Verbindung von Kalium mit dem Element Stickstoff [1]) bekannt, nämlich:

das Stickstoffkalium = NK_3;

diesem ähnlich ist eine Verbindung, welche aber ausser den beiden obigen Elementen noch Wasserstoff enthält:

das Kaliumamid = NH_2K.

1). Das Stickstoffkalium, Kaliumnitrid oder Trikaliumamid (NK_3) entsteht beim Erhitzen des Kaliumamids.

[1]) Siehe Erkl. 53.

Erkl. 53. Analoge Verbindungen, wie mit Stickstoff, vermag das Kalium auch mit den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon einzugehen.

a). Das dem Stickstoffkalium entsprechende Phosphorkalium (PK_3) entsteht:

1). beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Phosphor mit 4 Teilen metallischem Kalium nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phosphor}}{2P} + \underset{\text{Kalium}}{3K_2} = \underset{\text{Phosphorkalium}}{2PK_3}$$

2). beim vorsichtigen Verreiben von Kalium mit unter Petroleum befindlichem Phosphor, ebenfalls nach der unter 1). angegebenen Gleichung.

Das Phosphorkalium bildet ein nicht näher untersuchtes schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu phosphorsaurem Kalium verbrennt:

$$PK_3 + 2O_2 = K_3PO_4$$

Phosphorkalium, Sauerstoff, Kaliumphosphat

Von Wasser wird es äusserst energisch zersetzt, indem es vorwiegend nach der Gleichung:

$$PK_3 + 3H_2O = PH_3 + 3KOH$$

Phosphorkalium, Wasser, Phosphorwasserstoff, Kaliumhydroxyd

in Phosphorwasserstoff und Kaliumhydroxyd übergeführt wird.

b). Arsenkalium (AsK_3) wird dargestellt:

1). durch Erhitzen von metallischem Kalium mit Arsen:

$$2As + 3K_2 = 2AsK_3$$

Arsen, Kalium, Arsenkalium

2). durch Erwärmen von metallischem Kalium in Arsenwasserstoff:

$$3K_2 + 2AsH_3 = 2AsK_3 + 3H_2$$

Kalium, Arsenwasserstoff, Arsenkalium, Wasserstoff

In seinen Eigenschaften gleicht es dem Phosphorkalium.

c). Das Antimonkalium gewinnt man am zweckmässigsten durch Glühen von Antimon mit Kaliumkarbonat:

$$4Sb + 3K_2CO_3 = 2SbK_3 + Sb_2O_3 + 3CO_2$$

Antimon, Kaliumkarbonat, Antimonkalium, Antimonoxyd, Kohlendioxyd

Auch das Antimonkalium ist in seinem Aussehen und Verhalten dem Phosphorkalium ähnlich.

Erkl. 54. Ueber die Bezeichnung der aus 1 Stickstoffatom und 2 Wasserstoffatomen bestehenden Gruppe NH_2 als „Amid"gruppe vgl. Erkl. 561 Bd. I.

Wird dieses bis zur Rotglut erwärmt, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$3NH_2K = NK_3 + 2NH_3$$

Kaliumamid, Stickstoffkalium, Ammoniak

in Stickstoffkalium und Ammoniak.

Es ist eine grün- oder grauschwarze Masse, entzündet sich von selbst an der Luft, wobei es mit roter Flamme und unter Freiwerden von Stickstoff im Sinne der Gleichung:

$$2NK_3 + 3O = 3K_2O + N_2$$

Kaliumnitrid, Sauerstoff, Kaliumoxyd, Stickstoff

zerfällt.

Von Wasser wird das Stickstoffkalium äusserst heftig zu Kaliumhydroxyd und Ammoniak zersetzt:

$$NK_3 + 3H_2O = 3KOH + NH_3$$

Stickstoffkalium oder Kaliumnitrid, Wasser, Kaliumhydroxyd, Ammoniak

Im übrigen besitzt dasselbe nur theoretisches Interesse.

2). Das Kaliumamid (NH_2K) wird erhalten, wenn metallisches Kalium unter Luftabschluss in trockenem Ammoniakgase erhitzt wird:

$$K_2 + 2NH_3 = 2NH_2K + H_2$$

Kalium, Ammoniak, Kaliumamid, Wasserstoff

Das Kaliumamid [1]) bildet eine gelblich weisse, durchscheinende, bei ungefähr 100° schmelzende Masse.

An der Luft, besonders feuchter, zersetzt es sich im Sinne der Gleichung:

$$NH_2K + HOH = NH_3 + KOH$$

Kaliumamid, Wasser, Ammoniak, Kaliumhydroxyd

in Ammoniak und Kaliumhydroxyd.

Wird es unter Luftabschluss erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und es hinterbleibt das unter 1). besprochene Stickstoffkalium:

$$3NH_2K = NK_3 + 2NH_3$$

Kaliumamid, Stickstoffkalium, Ammoniak

[1]) Siehe Erkl. 54.

5). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Kaliumsalze der Stickstoffsäuren.

Frage 25. Welche Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff sind bekannt?

Antwort. Von Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff d. h. Kaliumsalzen der Stickstoffsäuren sind die folgenden zwei bekannt:

a). salpetrigsaures Kalium [1]) $= KNO_2$

b). salpetersaures Kalium $= KNO_3$.

[1]) Siehe Erkl. 55.

Erkl. 55. Das salpetrigsaure Kalium führt noch die Bezeichnung „Kaliumnitrit", da man allgemein die Salze der Salpetrigsäure als „Nitrite" im Gegensatz zu den „Nitraten", den Salpetersäuresalzen, bezeichnet.

---

a). Ueber das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit im allgemeinen.

Formel $= KNO_2$. Molekulargewicht = 85.

Frage 26. Wie wird salpetrigsaures Kalium dargestellt?

Antwort. Das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit entsteht:

1). durch Glühen des salpetersauren Kaliums [1]), nach der Gleichung:

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2$$

Kaliumnitrat Kaliumnitrit Sauerstoff

2). durch Reduktion des Kaliumnitrats in wässeriger Lösung mit nascentem Wasserstoff [2]):

$$KNO_3 + H_2 = KNO_2 + H_2O$$

Kalium-nitrat Wasser-stoff Kalium-nitrit Wasser

3). durch Reduktion des salpetersauren Kaliums unter dem Einflusse gewisser Metalle wie Blei, Eisen, Kupfer bei Schmelztemperatur [3]). So kann z. B. vermittels Blei das Kaliumnitrat zu Kaliumnitrit reduziert werden, indem nach der Gleichung:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

Kaliumnitrat Blei Kaliumnitrit Bleioxyd

das Metall dem salpetersauren Salze Sauerstoff entzieht und dabei sich in das betreffende Oxyd verwandelt [4]).

[1]) Siehe Bd. I Experiment 115 (Seite 238).
[2]) „ „ „ 113 u. Erkl. 701.
[3]) „ „ „ 114.
[4]) „ Erkl. 56.

Erkl. 56. Dem aus Kaliumnitrat gewonnenen Kaliumnitrit sind immer Spuren des ersteren beigemengt, von denen es selbst durch öfteres Umkristallisieren nicht gänzlich befreit werden kann. Wenn man nämlich die bei der Darstellung von salpetrigsaurem Kalium entstandene Schmelze mit Wasser auszieht, so geht neben dem Nitrit auch das Nitrat, welches sich der Reduktion entzogen hat, mit in Lösung. Beim Eindampfen dieser wässerigen Lösung scheidet sich allerdings die Hauptmenge des salpetersauren Salzes zuerst aus, aber das hierauf auskristallisierende Nitrit ist durch das in der Mutterlauge gelöst gebliebene Nitrat immer mehr oder weniger stark verunreinigt. Für die meisten Zwecke genügt diese Reinheit des Präparates. Will man aber völlig nitratfreies Kaliumnitrit gewinnen, so gelingt dies nur:

1). durch Zersetzung des leicht rein zu erhaltenden Silbernitrits mit Chlorkalium in wässeriger Lösung:

$$AgNO_2 + KCl = AgCl + KNO_2$$

Silbernitrit Chlor-kalium Chlorsilber Kalium-nitrit

2). durch Glühen von Bleinitrit mit Pottasche:

$$Pb(NO_2)_2 + K_2CO_3 = 2\,KNO_2 + PbCO_3$$

Bleinitrit Kalium-karbonat Kaliumnitrit Bleikarbo-nat

Frage 27. Welche Eigenschaften besitzt das salpetrigsaure Kalium?

Antwort. Das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit kristallisiert in kleinen farblosen Prismen, welche gemäss der Formel $KNO_2 + 2H_2O$ zwei Molekule Kristallwasser enthalten. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich, so dass es schon an der Luft zerfliesst, indem es die in letzterer enthaltenen Wasserdämpfe absorbiert.

Es reagiert alkalisch. Beim Uebergiessen mit konzentrierten Säuren entwickelt es reichlich rote Salpetrigsäureanhydriddämpfe:

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = N_2O_3 + H_2O + K_2SO_4$$

Kalium-nitrit, Schwefelsäure, Salpetrigsäureanhydrid, Wasser, Kaliumsulfat,

während auf Zusatz von verdünnten Säuren in einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kalium freie salpetrige Säure gebildet wird. Wie alle Nitrite, so wird auch das Kaliumnitrit von aktivem Sauerstoff oder sog. Ozon in salpetersaures Kalium verwandelt:

$$KNO_2 + O_3 = KNO_3 + O_2$$

Kaliumnitrit, Ozon, Kaliumnitrat, Sauerstoff

und von nascierendem Wasserstoff nach der Gleichung:

$$KNO_2 + 3H_2 = NH_3 + H_2O + KOH$$

Kalium-nitrit, Wasserstoff, Ammoniak, Wasser, Kaliumhydroxyd

in Ammoniak übergeführt [1]).

(Siehe die Erkl. 57 u. 58.)

Erkl. 57. Das Kaliumnitrit, wie überhaupt die Salze der Salpetrigsäure, sind in physiologisch-hygieinischer Hinsicht wichtig, da dieselben, wie sicher erkannt worden ist, die Entwickelung niederer Organismen, Fäulniskeime etc. in hohem Masse befördern. Andererseits bilden sich die Nitrite bei den sog. Verwesungen, d. h. den Fäulnisprozessen, welchen stickstoffhaltige, pflanzliche oder tierische Substanzen bei ungenügendem Luftzutritt anheimfallen. Die unter dem Einfluss der sog. Fäulnisbakterien aus dem zunächst entstehenden Ammoniak gebildete Salpetrigsäure wird je nach den Verhältnissen an Ammoniak oder an Kali resp. Natron gebunden. Gelangen nun die so entstandenen Nitrite in das zum Trinken benutzte Quellwasser, so kann letzteres leicht zu allerhand Epidemieen Veranlassung geben, weil, wie bereits erwähnt, in nitrithaltigen Lösungen die Krankheitsbakterien oder -erreger einen geeigneten Nährboden finden und sich darin mit äusserster Schnelligkeit entwickeln und vermehren. Aus diesem Grunde sollte Wasser, welches Nitrite enthält, als Trinkwasser nie benutzt werden (siehe Bd. I Erkl. 700).

Erkl. 58. Das salpetrigsaure Kalium findet in der Technik sowie in den chemischen Laboratorien nur geringe Anwendung, weil an seiner Stelle das weit billigere Natriumnitrit benutzt wird. In der analytischen Chemie dient es nach wie vor zur Trennung der Verbindungen von Kobalt und Nickel.

[1]) Siehe Bd. I Antw. der Frage 214.

b). Ueber das salpetersaure Kalium im allgemeinen.

Formel = KNO_3. Molekulargewicht = 101.

Frage 28. Was ist von dem Vorkommen des salpetersauren Kaliums erwähnenswert?

Antwort. Das salpetersaure Kalium (KNO_3) kommt in der Natur sehr verbreitet vor, aber immer nur in sehr geringer Menge. Es bildet einen nie fehlenden Bestandteil der oberen Erdschicht [1]), besonders der Ackerkrume und bedingt wesentlich die Fruchtbarkeit [2]) der letz-

Erkl. 59. Das Vorkommen des salpetersauren Kaliums in den oberen, lockeren Teilen der Erdrinde ist darauf zurückzuführen, dass die in letzteren enthaltenen organischen Substanzen einer langsamen Verwesung anheimfallen, bei welcher sich an erster Stelle Ammoniak [1])

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 715.

[1]) Siehe Erkl. 59.
[2]) „ „ 60.

entwickelt. Dieses wird durch den Sauerstoff der Luft an letzter Stelle zu Salpetersäure oxydiert, welche ihrerseits sich mit den in der Erde enthaltenen Basen sofort zu Salzen vereinigt. Ist ein solcher Boden nun durch Zerfall feldspatführender [1]) Gesteine entstanden, befinden sich in demselben also vorwiegend Kaliumverbindungen, besonders Kaliumkarbonat, so sind damit auch die Bedingungen zum Entstehen von salpetersaurem Kalium gegeben:

$$2HNO_3 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + H_2O + CO_2$$

Salpetersäure — Kaliumkarbonat — Salpetersaures Kalium — Wasser — Kohlendioxyd

Sind dagegen in einem solchen Boden hauptsächlich andere Basen vertreten, wie die von Calcium, Magnesium u. s. w., so wird selbstverständlich die freie Salpetersäure an diese Metalle gebunden d. h. in salpetersaures Calcium bezw. salpetersaures Magnesium verwandelt.

[1]) Siehe Erkl. 19.

Erkl. 60. Da die salpetersauren Salze und unter diesen besonders das salpetersaure Kalium von grosser Wichtigkeit für das Gedeihen der Ackerpflanzen sind, die in den verschiedensten Düngerarten, namentlich Jauche und Mist, enthaltenen Ammoniumverbindungen durch allmähliche Oxydation aber in Salpetersäure resp. salpetersaure Salze verwandelt werden, so wird in dieser Hinsicht durch Düngung der gleiche Prozess künstlich herbeigeführt, welcher sich im Kleinen überall in der Natur vollzieht.

Erkl. 61. Auf den Gehalt der oberen Erdschicht an salpetersaurem Kalium ist auch das Vorkommen dieses Salzes in gewissen Pflanzen zurückzuführen, da es wegen seiner Löslichkeit in Wasser von den Pflanzen durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen wird.

teren. In heissen Ländern, wo durch die Sonnenwärme und Feuchtigkeit die Bildung dieses Salzes besonders gefördert wird, wittert es nach Beendigung der Regenzeit in mehr oder weniger grossen Mengen aus dem Boden hervor. In den Gesteinen kommt der Salpeter überhaupt nicht vor, weil erstere sich bei solchen Temperaturen gebildet haben, bei denen das salpetersaure Kalium als solches nicht mehr beständig ist. Dagegen findet es sich in gewissen Pflanzen [1]) der Gattung Amaranthus in ziemlich erheblichen Mengen.

[1]) Siehe Erkl. 61.

Frage 29. Auf welche Weise kann das salpetersaure Kalium gewonnen werden?

Antwort. Das salpetersaure Kalium entsteht:

1). durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat [1]) auf Salpetersäure:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$

Kaliumhydroxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Kalium — Wasser

$$K_2CO_3 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O + CO_2$$

Kaliumkarbonat — Salpetersäure — Salpetersaures Kalium — Wasser — Kohlendioxyd

[1]) Siehe Erkl. 62.

Erkl. 62. Die Methode der Darstellung von salpetersaurem Kalium aus Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat und Salpetersäure hat, ihrer Kostspieligkeit halber, keine praktische Bedeutung. Umgekehrt bildet vielmehr das salpetersaure Kalium zum grossen Teile das Ausgangsmaterial bei der Gewinnung der Salpetersäure (siehe die Erkl. 716 u. 721 Bd. 1).

Erkl. 63. In Ostindien, wo die Bildung des Salpeters durch das feuchte heisse Klima sehr befördert wird, laugt man die kalkhaltige, urinreiche Erde der zur Ablagerung von Schmutz und Kehricht dienenden Plätze, der sog. Kehrplätze, in der Nähe der menschlichen Wohnungen mit Wasser aus, fügt zu der gewonnenen Flüssigkeit Aschenlauge oder Pottasche, um das salpetersaure Calcium und Magnesium zu zersetzen,

(d. h. die Salpeterlauge wird gebrochen), und lässt die so erhaltenen Laugen in gemauerten Bassins durch die Sonnenwärme verdunsten. Hierbei scheidet sich langsam das salpetersaure Kalium aus, welches als roher indischer Salpeter lange Zeit ein wichtiges Handelsprodukt bildete. Auf ähnliche Weise wird auch in Ungarn und Spanien, sowie in Aegypten und Persien salpetersaures Kalium gewonnen. Als sog. Kehrsalpeter bildete auch dieses Salz einst ein wichtiges Handelsprodukt.

Erkl. 64. In den Salpeterplantagen, besonders in Mittel- und Oberägypten, werden auf festgestampftem Thonboden, aus lockerer Erde, Asche, Kalkschutt, kalireichen Pflanzen Haufen aufgetürmt, welche mit Harn, Jauche etc. übergossen und von Zeit zu Zeit umgeschaufelt werden. Vielfach wendet man solche Erde an, welche vorher mit Streu gemischt längere Zeit in Schafställen zur Unterlage des Viehes gedient hat, also mit stickstoffreichen (ammoniakhaltigen) Substanzen durchtränkt ist. Unter dem Einflusse der oxydierenden Wirkung der Luft und, wie nach neueren Forschungen erwiesen ist, besonders infolge des Lebensprozesses gewisser Bakterien, bildet sich zunächst Salpetersäure, welche von den Basen gebunden d. i. in Salze übergeführt wird. Diese wittern meist an der Aussenseite jener Haufen aus und werden nach bestimmten Zwischenräumen abgekratzt. Der so gewonnene Salpeter, welcher Plantagensalpeter heisst, ist sehr unrein und infolge seines Gehaltes an organischen Substanzen dunkel gefärbt; auch ist demselben ausser dem salpetersauren Kalium noch ein Teil der entsprechenden Calcium-, Natriumsalze u. s. w. beigemengt. Selbst durch Auflösen in Wasser, Verdunstenlassen der gewonnenen Lösungen lässt sich kein reines Produkt daraus gewinnen. Trotzdem war diese Methode lange Zeit hindurch von grösster Wichtigkeit, bis jene umfangreichen Lager von Natriumnitrat aufgefunden wurden und die Verwandlung des letzteren in Kalisalpeter entdeckt wurde. In einigen Gegenden, so besonders in Schweden, Oesterreich u. s. w wird der Plantagensalpeter durch einen im Grossen ausgeführten Kristallisationsprozess, das sog. Raffinieren, gereinigt. Zu diesem Zwecke wird die aus den abgekratzten Salpeterkrusten oder durch wiederholtes Auslaugen der Haufen erhaltene und mit etwas Pottasche gebrochene Rohlauge zunächst in kupfernen Kesseln versiedet. Da das salpetersaure Kalium in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und vor allem weit löslicher als die beigemengten Haloidsalze, so scheiden sich auch letztere zunächst aus. Dieselben werden entweder mittels grosser Löffel abgeschöpft oder mit den jetzt gebräuchlicheren sogenannten Pfuhleimern, eimerartigen Gefässen, welche mit einer Kette bis einige Centimeter über den Boden in die Siedekessel hineingelassen werden, gesammelt; auf diese Weise wird der grösste Teil der Haloid-

In grosser Menge wird es, namentlich in Indien[1]), gewonnen:

2). Durch Auslaugen gewisser salpeterreicher Bodenarten und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Pottasche. Von letzterer werden dann die mit in die Lauge übergegangenen salpetersauren Salze des Calciums und Magnesiums entsprechend der Gleichung:

$$Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + 2K_2CO_3 =$$

Salpetersaures Calcium, Salpetersaures Magnesium, Kohlensaures Kalium (Pottasche)

$$4KNO_3 + CaCO_3 + MgCO_3$$

Salpetersaures Kalium, Kohlensaures Calcium, Kohlensaures Magnesium

unter Bildung von salpetersaurem Kalium in die unlöslichen und sich daher ausscheidenden Karbonate übergeführt.

3). In den sog. Salpeterplantagen stellt man das salpetersaure Kalium dar durch Herbeiführung eines künstlichen Salpeterbildungsprozesses[2]), indem man tierische, also stickstoffhaltige, Abfallstoffe, gemengt mit Holzasche, kohlensaurem Calcium und Magnesium (altem Bauschutt), mehrere Jahre bei Luftzutritt sich selbst überlässt. Durch den Sauerstoff der Luft wird auch hier das zunächst entstehende Ammoniak langsam zu Salpetersäure oxydiert und diese dann durch die vorhandenen Basen in die entsprechenden Salze verwandelt. Die dann durch Auslaugen der so erhaltenen Salpetererde mit Wasser gewonnene wässerige Lösung des salpetersauren Kaliums, Calciums und Magnesiums wird schliesslich ebenfalls mit Pottasche im Ueberschuss behandelt, wodurch die Kalk- und Magnesiumsalze unter Bildung von salpetersaurem Kalium in die unlöslichen Karbonate übergeführt werden.

4). Durch Zersetzung des in grossen Mengen natürlich vorkommenden salpetersauren Natriums[3]) mittels Chlorkalium[4]). Dieser nach der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 63.
[2]) „ „ 64.
[3]) „ „ 65.
[4]) „ Bd. I Antw. der Frage 117.

salze beseitigt. Hierauf lässt man die Lauge in grossen Bottichen sich absetzen und zieht, wenn die Temperatur auf ca. 60° gesunken ist, die klare Lösung von der ausgeschiedenen Verunreinigung ab und überführt sie zum Umkristallisieren in kupferne Gefässe. Beim allmählichen Erkalten scheidet sich das Kaliumnitrat zum grossen Teile aus; dasselbe wird von der Mutterlauge getrennt und muss, da ihm immer noch 20 % Verunreinigungen beigemengt sind, geläutert werden. Um dies zu erreichen wird das Rohsalz in seinem halben Gewichte Wasser gelöst und zu dieser Lösung die gleiche Menge Salpeter hinzugesetzt. Bei einem Rohsalpeter, welcher, wie der obige, ca. 20 % Verunreinigungen enthält, wird von dem hinzugesetzten Wasser gerade alles salpetersaure Kalium gelöst, während die noch vorhandenen Mengen Chlorkalium und Chlornatrium ungelöst bleiben und durch Abschöpfen entfernt werden können. Schliesslich werden durch Zusatz von Leim und Gelatine zu der abgesetzten Lauge auch die organischen Substanzen niedergeschlagen. Nach diesem Klärprozesse wird die Lösung ca. 12 Stunden lang auf 90° erhitzt und nunmehr in Kristallisierschalen übergeführt. Beim Erkalten scheidet sich das salpetersaure Kalium schnell aus; durch fortwährendes Umrühren muss dafür gesorgt werden, dass jenes Salz in möglichst kleinen Kristallen ausfällt, da, wie man erkannt hat, grössere Kristalle, zu deren Bildung grosse Neigung vorhanden ist, stets im Innern Hohlräume enthalten, die mit Mutterlauge gefüllt sind, wodurch die Reinheit des Produktes wesentlich vermindert wird. Das nach diesem Verfahren gewonnene sog. S a l p e t e r m e h l ist genügend rein.

Erkl. 65. Zur Ueberführung des Natriumnitrats oder sog. Chilesalpeters in Kaliumsalpeter wird das in Stassfurt in grosser Menge bergmännisch gewonnene Chlorkalium oder Kaliumchlorid verwandt. Man vermischt und kocht einfach Chilesalpeter und Chlorkalium in dem Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Form heiss gesättigter Lösungen, d. i. 85 Teilen Chilesalpeter gelöst in 47,6 Teilen Wasser und 74,5 Teilen Chlorkali gelöst in 131 Teilen Wasser. Das nach der Gleichung:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

Salpetersaures Natrium	Chlorkalium	Salpetersaures Kalium	Chlornatrium
(85 Teile)	(74,5 Teile)	(101 Teile)	(58,5 Teile)

entstandene Chlornatrium scheidet sich infolge seiner geringeren Löslichkeit in heissem Wasser fast vollständig aus, während das salpetersaure Kalium in Lösung bleibt. Aus letzterer fällt beim Erkalten der Kalisalpeter aus, welcher in oben angegebener Weise gereinigt wird; das neben dem salpetersauren Kalium in Lösung gebliebene Chlornatrium scheidet sich nicht aus, weil dasselbe in kaltem wie in heissem Wasser fast gleich löslich ist. Der jetzt in enormen Quantitäten nach dieser einfachen

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

Salpetersaures Natrium	Chlorkalium	Salpetersaures Kalium	Chlornatrium

verlaufende Prozess ist am allerwichtigsten und liefert heutigen Tages fast ausschliesslich den Bedarf an salpetersaurem Kalium.

Methode gewonnene Salpeter heisst in der Technik „**Konversionssalpeter**“, welche Bezeichnung von dem lateinischen conversio = Verwandlung oder Ueberführung (d. i. des Natriumnitrats in Kalisalpeter) herrührt.

Frage 30. Durch welche Eigenschaften ist das salpetersaure Kalium hauptsächlich charakterisiert?

Antwort. Das salpetersaure Kalium (KNO_3) kristallisiert in **wasserfreien, grossen, farblosen, rhombischen** [1], **sechsseitigen Prismen** vom spezifischen **Gewichte 2,078** und besitzt einen **kühlenden, schwach bitteren Geschmack.**

Es löst sich in 0,4 Teilen **heissem, 4,7 Teilen kaltem Wasser und zwar unter bedeutender Wärmebindung** [2] **ist aber in Alkohol und Aether unlöslich.**

Beim Erhitzen schmilzt es bei 339°, zersetzt sich in noch höherer Temperatur in salpetrigsaures Kalium und Sauerstoff und zerfällt schliesslich bei starker Glühhitze in Kaliumoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bezw. in Kaliumoxyd, Stickstoff und Sauerstoff:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

$2KNO_3$	$2KNO_2$	O_2
Salpetersaures Kalium	Salpetrigsaures Kalium	Sauerstoff

$$4KNO_2 = 2K_2O + 4NO + O_2$$

$4KNO_2$	$2K_2O$	$4NO$	O_2
Salpetrigsaures Kalium	Kaliumoxyd	Stickstoffdioxyd	Sauerstoff

$$4KNO_2 = 2K_2O + 2N_2 + 3O_2$$

$4KNO_2$	$2K_2O$	$2N_2$	$3O_2$
Salpetrigsaures Kalium	Kaliumoxyd	Stickstoff	Sauerstoff

Das salpetersaure Kalium besitzt daher, infolge dieser Dissociation beim Erhitzen unter Sauerstoffentwickelung, auch ein äusserst kräftiges Oxydationsvermögen.

Die Metalloide Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Antimon, Arsen, Phosphor etc. und die meisten Metalle, wie Blei, Zink, Kupfer, Mangan, Chrom etc. werden daher beim Verbrennen bezw. Schmelzen mit Salpeter in Oxyde oder Säureanhydride oder Kaliumsalze derselben übergeführt [3].

[1]) Siehe Erkl. 66.
[2]) „ Antw. der Frage 4 und Erkl. 9.
[3]) „ Erkl. 67.

Erkl. 66. Ausser in der rhombischen, prismatischen Form kommt der Kalisalpeter noch in hexagonalen Rhomboedern vor, welche sich unter anderem immer dann bilden, wenn eine gesättigte Salpeterlösung mit Alkohol versetzt wird.

Erkl. 67. Dass das salpetersaure Kalium ein überaus energisches Oxydationsmittel ist, ergibt sich aus folgendem: Wirft man ein Stückchen Kohle auf geschmolzenen Salpeter, so verbrennt dasselbe mit glänzendem Lichte zu Kohlendioxyd. Wird Salpeter auf glühende Kohlen gestreut, oder ein Gemisch von feinzerriebenem Salpeter und Kohlenpulver entzündet, so findet ebenfalls eine äusserst lebhafte Verbrennung statt. Der Sauerstoff des Salpeters oxydiert den Kohlenstoff, und es entstehen Kohlendioxyd und salpetrigsaures Kalium oder kohlensaures Kalium, Kohlenmonoxyd bezw. Kohlendioxyd und Stickstoff oder Stickstoffdioxyd:

$$2KNO_3 + C = CO_2 + 2KNO_2$$

$2KNO_3$	C	CO_2	$2KNO_2$
Salpetersaures Kalium	Kohlenstoff	Kohlendioxyd	Salpetrigsaures Kalium

$$4KNO_3 + 8C = 2K_2CO_3 + 6CO + 2N_2$$

$4KNO_3$	$8C$	$2K_2CO_3$	$6CO$	$2N_2$
Salpetersaures Kalium	Kohlenstoff	Kohlensaures Kalium	Kohlenmonoxyd	Stickstoff

$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$

$4KNO_3$	$5C$	$2K_2CO_3$	$3CO_2$	$2N_2$
Salpetersaures Kalium	Kohlenstoff	Kohlensaures Kalium	Kohlendioxyd	Stickstoff

$$4KNO_3 + 3C = 2K_2CO_3 + CO_2 + 4NO$$

$4KNO_3$	$3C$	$2K_2CO_3$	CO_2	$4NO$
Salpetersaures Kalium	Kohlenstoff	Kohlensauses Kalium	Kohlendioxyd	Stickstoffdioxyd

Ein Gemisch von Schwefel und Salpeter, in einen erhitzten Porzellantiegel geschüttet, verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Kaliumsulfat, Schwefeldioxyd und Stickstoff oder Stickstoffdioxyd:

$$2KNO_3 + S_2 = K_2SO_4 + SO_2 + N_2$$

$2KNO_3$	S_2	K_2SO_4	SO_2	N_2
Salpetersaures Kalium	Schwefel	Kaliumsulfat	Schwefeldioxyd	Stickstoff

$$4KNO_3 + S_2 = 2K_2SO_4 + 4NO$$

$4KNO_3$	S_2	$2K_2SO_4$	$4NO$
Salpetersaures Kalium	Schwefel	Kaliumsulfat	Stickstoffdioxyd

Wird Phosphor in salpetersaures Kalium gebettet und dann entzündet, so verbrennt derselbe unter äusserst glänzender Lichtentwickelung [1]):

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 218.

$$2KNO_3 + P_2 = P_2O_5 + K_2O + N_2$$
Salpeter Phosphor Phosphorpentoxyd Kaliumoxyd Stickstoff

$$P_2O_5 + K_2O = 2KPO_3$$
Phosphorsäureanhydrid (Phosphorpentoxyd) Kaliumoxyd Metaphosphorsaures Kalium

Ferner werden besonders die den Metallen nahestehenden Metalloide, wie Arsen, Antimon[1]) etc., schon beim Schmelzen mit Salpeter in Oxyde oder Säureanhydride bezw. in Salze der letzteren übergeführt:

$$As_2 + 3KNO_3 = As_2O_3 + 3KNO_2$$
Arsen. Salpetersaures Kalium Arsentrioxyd (Arsenigsäureanhydrid) Salpetrigsaures Kalium

oder:

$$As_2 + 2KNO_3 = As_2O_3 + K_2O + 2NO$$
Arsen Salpetersaures Kalium Arsenigsäureanhydrid Kaliumoxyd Stickstoffdioxyd

$$K_2O + As_2O_3 = 2KAsO_2$$
Kaliumoxyd Arsenigsäureanhydrid Metaarsenigsaures Kalium

Ebenso werden viele Metalle, wie a). Blei[2]), Zink, Kupfer etc., beim Schmelzen mit Salpeter in Metalloxyd, andere, wie b). Mangan, Chrom etc., in Säureanhydride verwandelt, welche letzteren mit dem gleichzeitig entstandenen Kaliumoxyd Salze bilden:

a). $$Pb_2 + 2KNO_3 = 2PbO + 2KNO_2$$
Blei Salpetersaures Kalium Bleioxyd Salpetrigsaures Kalium

$$Zn_2 + 2KNO_3 = 2ZnO + 2KNO_2$$
Zink Salpetersaures Kalium Zinkoxyd Salpetrigsaures Kalium

b). $$Mn_2 + 4KNO_3 = 2MnO_3 + 2K_2O + 4NO$$
Mangan Salpetersaures Kalium Mangansäureanhydrid (hypothetisch) Kaliumoxyd Stickstoffdioxyd

$$K_2O + MnO_3 = K_2MnO_4$$
Kaliumoxyd Mangansäureanhydrid (hypothetisch) Mangansaures Kalium

In ähnlicher Weise vermag das salpetersaure Kalium auch organische Verbindungen mehr oder weniger zu oxydieren.

[1]) Siehe Bd. I Antw. der Frage 784.
[2]) „ Bd. I Experiment 114 (Seite 238).

Frage 31. Welche Anwendung findet hauptsächlich das salpetersaure Kalium?

Erkl. 68. Das salpetersaure Kalium oder der Salpeter führt in fremden Sprachen die folgenden Namen: Lateinisch = Kali nitricum, Nitrum; englisch = Nitrate of potash; französisch = Azotate de potasse, Nitre, Nitrate de potasse etc.; arabisch = Malh el barud, Ubkir; chinesisch = Pô-siâo; dänisch, holländisch und schwedisch = Salpeter; spanisch = Salitre, Nitro; indisch = Bajee; italienisch =

Antwort. Das salpetersaure Kalium[1]) findet eine vielseitige und ausgedehnte Anwendung.

So benützt man es, wegen seiner Eigenschaft, beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorzurufen, zur Darstellung von sog.

[1]) Siehe Erkl. 68.

Salnitro; malaiisch = Pottilooppoo; persisch = Shorah; portugiesisch = Nitro; russisch = Azotnokisloi Kali, Selitra; türkisch = Ghiouverjidlé.

Erkl. 69. Eine vielfach in Vorschlag gebrachte Kältemischung gewinnt man auf folgende Weise: Man mischt 50 Gewichtsteile Kaliumsalpeter, 57 Teile Chlorkalium und 32 Teile Salmiak; wird dieses fein gepulverte Gemenge mit kaltem Wasser übergossen, so lassen sich durch Eintauchen in dasselbe beliebige Gegenstände, z. B. Weinflaschen, in bequemer Weise auf eine ziemlich niedere Temperatur abkühlen. (Siehe Bd. I Erkl. 669.)

Erkl. 70. Als Konservierungsflüssigkeit für Fleischwaren etc. ist von verschiedenen Seiten eine aus 1½ kg Kochsalz, 25 g Kalisalpeter, ¼ kg Zucker und 10 kg Wasser bereitete Lösung empfohlen worden.

Erkl. 71. Die Glühkohle, wie dieselbe zum Heizen von Eisenbahnwagen benützt wird, ist aus einem Gemisch von Holzkohlenpulver und Kaliumsalpeter, welches mit einem Bindemittel, z. B. Leim- oder Gummilösung, schwach angefeuchtet ist, durch starkes Pressen hergestellt.

Erkl. 72. Ein Gemisch von 3 Teilen Salpeter und je 1 Teil Schwefel und Sägespähne bildet den *Beaumé*schen „Schnellfluss", so genannt, weil schwer schmelzbare Metalle, welche von dieser Mischung bedeckt sind, beim Entzünden und Verbrennen derselben zum Schmelzen kommen. Legt man z. B. in eine Wallnussschale eine kleine Silbermünze, bedeckt dieselbe mit *Beaumé*schem Pulver und entzündet hierauf dasselbe, so schmilzt das Geldstück. Es entsteht nämlich zuerst leichtschmelzbares Schwefelsilber, welches, sobald die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, durch den anwesenden Kohlenstoff wieder zu Silber reduziert wird.

Erkl. 73. Ein gut getrocknetes Gemisch von 24 Teilen Salpeter, 7 Teilen Schwefel und 2 Teilen rotem Schwefelarsen bildet, das sog. „indische Weissfeuer". In eine Papphülse eingestampft und dann entzündet, verbrennt dasselbe unter Ausstrahlung eines intensiv weissen, glänzenden Lichtes.

Erkl. 74. Ein Gemisch von 3 Teilen Salpeter, 2 Teilen Pottasche und 1 Teil Schwefel bildet das sog. „Knallpulver". Dasselbe schmilzt beim Erwärmen, zersetzt sich dann plötzlich und explodiert mit sehr starkem Knall:

$$\underset{\text{Salpeter}}{6\,KNO_3} + \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{2\,K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{5\,S} = \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{5\,K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N_3}$$

Kältemischungen [1]) und wegen seiner konservierenden Eigenschaften neben Kochsalz zum Einpöckeln von Fleisch [2]).

Als sog. Kaliumsalpeter bildet es ferner das Ausgangsmaterial bei der Gewinnung zahlreicher chemisch-technischer und pharmazeutischer Präparate. Es dient zur Darstellung des Kaliglases und gleich dem Natrium- oder Chilesalpeter zur Fabrikation der Spreng- [3]) und Glühkohle [4]), der Salpeter- [5]) und Schwefelsäure [6]) etc. und auch als Fluss- und Oxydationsmittel in der Metallurgie [7]). Ebenso findet das salpetersaure Kalium hie und da auch noch als Arzneimittel Anwendung in der Medizin.

Am wichtigsten ist jedoch seine Verwertung zur Herstellung von Sprengstoffen wie Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, Melinit, rauchfreiem, flammenlosem und wenig knallendem Schiesspulver, gewöhnlichem Schiess- und Sprengpulver und vieler anderen Feuerwerkskörper [8]).

---

[1]) Siehe Erkl. 69.
[2]) „ „ 70.
[3]) „ „ 687 (Bd. I).
[4]) „ „ 71.
[5]) „ die Erkl. 718 u. 721 (Bd. I).
[6]) „ Antw. der Frage 560 (Bd. I).
[7]) „ Erkl. 72.
[8]) „ die Erkl. 73, 74 u. (1359 Bd. I).

Frage 32. Was ist über die Entdeckung des salpetersauren Kaliums anzuführen?

Erkl. 75. *Geber* nannte den Kaliumsalpeter „sal petrae" (von dem lateinischen sal = Salz und petra = Stein, also Steinsalz); bei seinen Zeitgenossen findet es sich noch unter der Bezeichnung „sal petrosum" (abgeleitet vom griechischen πέτρος [= petros] = Stein, Fels, also steiniges Salz). Entweder ist diese Bezeichnungsweise auf die im äusseren Aussehen bestehende Aehnlichkeit des Salpeters mit dem wahren Steinsalz zurückzuführen oder dieselbe ist der arabischen oder sicilischen Stadt Petra entlehnt, wo der Salpeter vielleicht vorkam oder in Handel gebracht wurde. Die späteren Alchimisten nannten es „sal nitri" (von sal = Salz und „nitrum" [griechisch νίτρον] = fixes Alkali, also Alkalisalz) zur Unterscheidung von „nitrum", welche Bezeichnung die älteren Schriftsteller der natürlich vorkommenden Soda beilegten. Als man mit der Erkenntnis der Zusammensetzung für letztere Substanz den Namen Natron allgemein annahm, ging die Bezeichnung „nitrum" auf den Kalisalpeter über. (Siehe auch Antw. der Frage 227 Bd. I.)

Antwort. Das salpetersaure Kalium wird zuerst [1]) von *Geber* (im 8. Jahrh.) erwähnt, welcher dasselbe bereits zur Darstellung von Salpetersäure benutzte. Dieses Salz hat mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits in jenen alchimistischen Zeiten zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und Zündsätzen gedient, nachdem erkannt worden war, dass es mit glühenden Kohlen in Berührung gebracht, äusserst lebhaft verpufft. Die Anwendung zur Fabrikation von Schiesspulver rührt erst aus dem 14. Jahrhundert her.

[1]) Siehe Erkl. 75 u. Antw. der Frage 226 (Bd. I).

---

6). Ueber das Schiesspulver.

Frage 33. Auf welche Weise wird das Schiesspulver gewonnen?

Erkl. 76. Schwefelblumen können deshalb nicht benutzt werden, weil dieselben infolge ihres Gehaltes an Schwefelsäure das Pulver hygroskopisch machen würden.

Erkl. 77. Zur Darstellung besserer Sorten Schiesspulver darf nur ein äusserst reiner Salpeter gewählt werden, dessen Gehalt an Chloriden nicht über 0,2—0,3 % beträgt.

Erkl. 78. Die Kohle [1]), welche für die Fabrikation des Schiesspulvers geeignet ist, rührt hauptsächlich von folgenden Holzarten her: Faulbaum, Pappel, Linde, Erle, Weide. Von letzteren werden etwa 2 cm starke, von der Rinde befreite, möglichst glatte Zweige in eisernen Cylindern oder in ausgemauerten Gruben verkohlt und in Schwarz- bezw. Rotkohle [2]) übergeführt. Das Entfernen der Rinde muss unter allen Umständen der Verkohlung voraufgehen, weil infolge des hohen Gehalts der ersteren an mineralischen Salzen der Aschengehalt der Kohle zu gross werden würde. Die in Meilern gewonnene Holzkohle ist wegen ihrer Verunreinigungen durch Sand, Erde etc. von der Verwendung bei der Schiesspulverdarstellung

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 827.
[2]) „ Bd. I Erkl. 801 u. 802, sowie Erkl. 79.

Antwort. Die Gewinnung des Schiesspulvers, welches im Mittel aus 75 % Kaliumnitrat, 12 % Schwefel und 13 % Kohle besteht, bildet einen wichtigen Zweig der chemischen Grossindustrie. Von den genannten Materialien kann der Schwefel als Stangenschwefel [1]) direkt verwandt werden; der Salpeter bedarf einer wiederholten Reinigung [2]), welche meistens in den Pulverfabriken ausgeführt wird, und die Kohle muss leicht entzündbar, schnell brennbar sein und möglichst wenig Asche hinterlassen [3]). Der Schwefel und die Kohle werden, nachdem sie getrocknet sind, in mit Kugeln gefüllten rotierenden Trommeln, mittels sog. Kollermühlen oder in Stampfmühlen fein gepulvert, hierauf mit Wasser durchgeknetet und mit dem Salpeter, welcher in der Form des Salpetermehls zur direkten Verwendung fein genug ist, zu dem sog. Pulversatze gemengt. Ein

[1]) Siehe Erkl. 76.
[2]) „ „ 77.
[3]) „ „ 78.

vollständig ausgeschlossen. Eine in hohem Grade geeignete Kohle gewinnt man bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Derselbe wird in eisernen Schlangenröhren auf 300° bis 350° erwärmt und unter einem Drucke von 2¼ Atmosphären in die Verkohlungscylinder eingeleitet. Auf diese Weise werden aus den zur Verkohlung bestimmten Hölzern sämtliche Teer- und Harzbestandteile zunächst beseitigt und mit den Wasserdämpfen fortgerissen, was sehr wichtig ist, da gerade diese Bestandteile Anlass zur Bildung von schwer pulverisierbarer Glanzkohle geben würden. Andererseits ist die Verkohlung durch die ganze Masse völlig gleichmässig, die Kohle selbst also von gleicher Härte.

Erkl. 79. Rot- oder Schwarzkohle wird je nach der angewandten Temperatur erhalten und zwar entsteht erstere (mit etwa 70—72 % Kohlenstoff) bei ungefähr 300°, letztere (mit ca. 75—85 % Kohlenstoff) bei 350°. Von diesen beiden Sorten findet die Rotkohle nur für die Darstellung gröberer Pulversorten Anwendung.

Erkl. 80. Das Körnen des Pulvers geschieht aus dem Grunde, weil das letztere in feiner, mehliger Form Feuchtigkeit anziehen und alsdann zusammenbacken würde, ausserdem bei einem etwaigen Transporte nur zu leicht entmischt würde, indem die drei Bestandteile ihren spezifischen Gewichten entsprechend sich trennen und gesondert ablagern würden. Aber auch die Grösse und Form des Pulverkorns ist von nicht zu unterschätzender Bedeutung. So brennt grosskörniges Pulver langsamer als feinkörniges, beide aber schneller als rundes, weil die Ecken der Körner leichter entzündet werden, als die glatten Oberflächen des rundkörnigen Pulvers.

solcher besteht in den meisten Fällen aus je 1¼ Kilo Kohle und Schwefel nebst 7½ Kilo Salpeter. In noch feuchter Form werden die Pulversätze alsdann vermittels Stampfwerke zu Kuchen ausgepresst oder gedichtet, an der Luft etwas getrocknet und mittels Siebapparate, in denen sich Scheiben von hartem Holz bewegen, gekörnt[1]). Die hierbei entstehenden Körner von verschiedener Grösse werden sortiert und getrennt im Freien oder in geheizten Räumen getrocknet. In sehr vielen Fabriken wird die Masse vorher noch geglättet oder poliert und zwar in horizontalen Roll- oder Polierfässern, welche sich mit mässiger Geschwindigkeit um ihre Längsachse bewegen. Durch diese anhaltende Bewegung verlieren die Körner ihre Unebenheiten d. h. sie werden glatt; gleichzeitig werden dieselben aber auch dichter. Nach dem darauffolgenden Trocknen wird das Pulver in schräg aufgehängten Zwillichsäcken, die durch besondere Vorrichtungen anhaltend in schüttelnde Bewegung versetzt werden, ausgestäubt; während das staubfreie Pulver in den Säcken zurückbleibt, dringt der Staub allmählich durch die feinen Oeffnungen der Säcke hindurch und kann auf diese Weise bequem entfernt werden.

1) Siehe Erkl. 80.

Frage 34. Welche Eigenschaften soll ein gutes Schiesspulver besitzen und welcher chemische Prozess verläuft beim Verbrennen desselben?

Erkl. 81. Die Wirkung des Schiesspulvers[1]) beruht darauf, dass es bei seiner Entzündung äusserst rasch eine grosse Menge gasförmiger Produkte liefert, welche — namentlich auch infolge der Verbrennungswärme — ein sehr bedeutendes Volumen einnehmen. Findet nun die Entzündung des Pulvers in einem kleinen, abgeschlossenen Raume statt, so üben naturgemäss die Gase einen starken Druck auf die umschliessenden Wände aus und sprengen eventuell die sie umschliessenden Massen auseinander. Hierauf beruht die Anwendung des Schiess-

1) Siehe Erkl. 85.

Antwort. Die Zusammensetzung der verschiedenen Pulversorten ist nicht die gleiche, doch kommen alle dem Verhältnisse von 1 Molekul Kaliumnitrat auf 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohle ziemlich nahe. Ein brauchbares[1]), gut wirkendes Pulver soll ferner schieferfarbig d. h. blaugrauschwarz, nicht bläulichschwarz sein, wie es bei einem zu grossen Gehalt an Kohlenstoff der Fall ist, oder tiefschwarz, was auf vorhandene Feuchtigkeit deutet. Ferner dürfen auf der Oberfläche der Körner keine schimmernde Punkte sich befinden, welche von auswitterndem Salpeter herrührend auf eine

1) Siehe die Erkl. 81 und 82.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

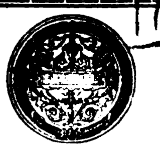
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

695. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 694. — Seite 33—48.
Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 694. — Seite 33—48. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Ueber das Schiesspulver. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff. — Ueber das Acetylenkalium im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff. — Ueber das neutrale oder gesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen. — Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen, über die Kaliumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Kaliums. — Ueber das Chlorkalium oder Kaliumchlorid im allgemeinen. — Ueber das Bromkalium oder Kaliumbromid im allgemeinen. — Ueber das Jodkalium oder Kaliumjodid im allgemeinen.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang von ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.**

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. Die Verlagshandlung.

pulvers als **Sprengmittel** in Bergwerken, Steinbrüchen etc. Bei einem mit Pulver und Kugel geladenen Gewehre wird letztere fortgetrieben und derselben eine bestimmte Geschwindigkeit in der Richtung des Gewehrlaufes erteilt. Von der grössten Wichtigkeit ist nun die Ermittelung der treibenden Kraft, der **Energie**, des Pulvers. Wenn auch durch eine möglichst genaue chemische Analyse unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der benutzten Materialien und der äusseren Eigenschaften des Pulvers, wie Korngrösse, Form, Glätte und Dichtigkeit mit ziemlicher Sicherheit auf die treibende Kraft geschlossen werden kann, so zieht man dieser immerhin komplizierten Methode, die direkte Bestimmung der Kraft der Pulvergase auf rein mechanischem Wege, vor. Dieselbe wird entweder durch die sog. Mörserprobe, Stangenprobe, oder mit Hilfe einer Kombination von ballistischem und Flintenpendel vorgenommen. Man bringt eine abgewogene Menge Pulver in einen unter 45° geneigten Mörser, setzt auf ersteres eine Kugel von bekanntem Gewicht, feuert ab und zieht die Entfernung, bis zu welcher die Kugel geworfen wird, in Rechnung (**Mörserprobe**). Bei der namentlich in Oesterreich benutzten **Stangenprobe** wird durch Abfeuern eines senkrecht gerichteten Mörsers ein bestimmtes Gewicht emporgehoben und aus der von letzterem erreichten Höhe die Kraft des Pulvers bestimmt. Oder man schiesst drittens aus einem horizontal an einem Pendel aufgehängten Gewehre gegen die im Schwerpunkt eines zweiten Pendels befestigte Bleihülse und notiert die Winkel, um welche letzteres, das sog. ballistische Pendel, und ersteres, das Flintenpendel, aus der senkrechten Richtung entfernt wurden. Aus beiden Grössen lässt sich mathematisch die treibende Kraft des Pulvers berechnen.

Erkl. 82. Wichtig ist es ferner, die Tragweite eines Gewehres d. h. ebenfalls die relative Triebkraft des betreffenden Pulvers zu ermitteln. Dies geschieht in einfacher Weise durch Abfeuern der zu prüfenden Schusswaffe in möglichst genau senkrechter Richtung und Beobachten der Zeit, welche vom Augenblicke des Abdrückens bis zur Rückkehr der Kugel auf die Erde verflossen ist. Derartige Versuche werden zweckmässig auf glatten Schneeflächen ausgeführt.

Erkl. 83. Schon *Gay-Lussac* und *Chevreuil* gaben an, dass ausser Stickstoff und Kohlendioxyd bei der Verbrennung von Pulver auch Kohlenmonoxyd entsteht und der Rückstand ausser dem Kaliummonosulfid andere höhere Sulfide, ferner Kaliumsulfat und -karbonat enthalte. *Bunsen* und *Schichkoff* untersuchten eingehend die Verbrennungsprodukte, indem sie in einem luftleeren Raume bestimmte Gewichtsmengen Pulver zur Entzündung brachten. Sie fanden,

nicht sorgfältige Mischung der Bestandteile schliessen lassen. Eine kleine Pulvermenge, auf Papier angezündet, soll mit gerade aufsteigendem Rauche schnell verbrennen, das Papier nicht entflammen, nicht stark sengen und nur wenig Rückstand hinterlassen. Bleibt ein solcher in erheblicher Menge und von tiefschwarzer Farbe zurück, so war zu viel Kohle angewandt, während stark gelbe Streifen einen zu hohen Schwefelgehalt andeuten.

Entsprechend den ungefähren Mischungsverhältnissen der drei Bestandteile des Schiesspulvers nahm man lange Zeit an, dass bei der Entzündung des Pulvers sich folgende chemische Umsetzung vollzieht:

$$\underbrace{\underset{\text{Kalium-nitrat}}{2KNO_3} + \underset{\text{Kohlen-stoff}}{3C} + \underset{\text{Schwe-fel}}{S}}_{\text{Schiesspulver}} = \underset{\text{Kalium-sulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Stick-stoff}}{N_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2}$$

Durch die sorgfältigsten Untersuchungen[1] der bei Pulverentzündungen auftretenden gasförmigen und festen Verbrennungsprodukte hat unter anderem *Debus* erkannt, dass die Reaktion weit komplizierter ist und dabei nacheinander hauptsächlich zwei chemische Prozesse verlaufen:

1). ein Oxydationsprozess, welcher zur Bildung von schwefelsaurem Kalium, kohlensaurem Kalium, Kohlendi- und -monoxyd sowie Stickstoff führt und der Gleichung:

$$\underset{\text{Kalium-nitrat}}{16KNO_3} + \underset{\text{Kohlen-stoff}}{13C} + \underset{\text{Schwe-fel}}{5S} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{5K_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{3K_2CO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{9CO_2} + \underset{\text{Kohlenmonoxyd}}{CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{8N_2}$$

entspricht;

2). ein Reduktionsprozess, bei welchem der nicht verbrannte Kohlenstoff auf das zunächst entstandene Kaliumsulfat, und freier Schwefel auf das vorher gebildete Kaliumkarbonat in der Weise einwirken, dass nach den zwei Gleichungen:

[1]) Siehe Erkl. 83.

dass auch Thiosulfat gebildet wird. Weitere Forschungen lehrten, dass nach dem jeweiligen Drucke, unter dem die Gase sich bilden, auch die Verbrennungsprodukte verschieden sind, dass das Volumen der aus 1 g Pulver gebildeten permanenten Gase, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, 280 ccm oder das 280fache vom Volumen des angewandten Pulvers ausmacht und dass der Druck, wenn die gasförmigen Produkte den Raum, in welchem sie sich entwickeln, völlig ausfüllen, bis gegen 6400 Atmosphären beträgt.

$$2K_2SO_4 + 6C = K_2CO_3 + K_2S_2 + 5CO$$

$2K_2SO_4$	$6C$	K_2CO_3	K_2S_2	$5CO$
Kalium-sulfat	Kohlenstoff	Kalium-karbonat	Kaliumdi-sulfid	Kohlen-monoxyd

$$4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2$$

$4K_2CO_3$	$7S$	K_2SO_4	$3K_2S_2$	$4CO_2$
Kalium-karbonat	Schwefel	Kalium-sulfat	Kaliumdi-sulfid	Kohlen-dioxyd

einerseits neben Kaliumdisulfid und Kaliumkarbonat Kohlenmonoxyd, andererseits Kaliumsulfat und Kohlendioxyd entstehen. Berücksichtigt man diese beiden Reaktionen, so würde sich die Gleichung als Ausdruck für den beim Verbrennen von Pulver stattfindenden chemischen Prozess folgendermassen gestalten:

$$16KNO_3 + 21C + 5S = 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S_2 + 13CO_2 + 3CO + 8N_2$$

$16KNO_3$	$21C$	$5S$	$5K_2CO_3$	K_2SO_4	$2K_2S_2$	$13CO_2$	$3CO$	$8N_2$
Kaliumnitrat	Kohlenstoff	Schwefel	Kalimkarbonat	Kaliumsulfat	Kaliumdisulfid	Kohlendioxyd	Kohlenmonoxyd	Stickstoff

---

Frage 35. Was ist in geschichtlicher Hinsicht vom Schiesspulver anzuführen?

Antwort. Es ist ziemlich sicher erwiesen, dass in den ältesten Zeiten bereits schiesspulverähnliche Mischungen von den Chinesen[1]) benutzt worden sind und von letzteren die Kenntnisse hierüber zu den Arabern gedrungen sind, welche ihrerseits dieselben auf ihren Eroberungszügen nach Europa brachten. Zunächst handelte es sich nur um Feuerwerksgegenstände und Zündstoffe, denn erst im 14. Jahrhundert kamen Schusswaffen in Gebrauch. Für diese wurden die Materialien: Kohle, Schwefel und Salpeter anfänglich in grobem Zustande verwandt, bis man entdeckte, dass eine weit stärkere Wirkung durch innige Mischung der Bestandteile, sowie durch das Körnen der Masse erreicht würde, was erst seit dem Ende des 16. Jahrhunderts allgemein geschah[2]).

[1]) Siehe Erkl. 84.
[2]) „ „ 85 und 86.

Erkl. 84. Das chinesische Feuer, welches durch *Callinicus* nach Konstantinopel gebracht wurde, war ein bereits von den Sarazenen zum Schrecken der Kreuzfahrer benutztes, aus Schwefel, Kohle, Salpeter bestehendes und in Raketenform angewandtes Zündmittel. Die erste Verwendung derartiger Mischungen zum Vorwärtsbewegen von Geschossen (1323) wird den Arabern zugeschrieben; wirklicher Kanonen bedienten sich indessen zuerst die Engländer in der Schlacht bei Crecy 1346.

Erkl. 85. Die erste richtige Erklärung von der Wirkungsweise des Schiesspulvers gab im 17. Jahrhundert *van Helmont.*

Erkl. 86. Während es nach physikalischen Grundgesetzen ausgeschlossen ist, ein knallfreies Pulver darzustellen, sind die in letzterer Zeit zahlreich angestellten Versuche betreffs Gewinnung eines rauchfreien Pulvers zum Teil erfolgreich gewesen. Ueber die Zusammensetzung solcher Pulversorten ist jedoch nichts sicheres bekannt, doch scheinen dieselben hauptsächlich eine in besonderer Weise präparierte Schiessbaumwolle zu enthalten[1]).

[1]) Siehe im I. Bd. Seite 815 unter 254.

---

7). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff.

Frage 36. Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Kohlenstoff zu bemerken?

Antwort. Mit Kohlenstoff allein vermag sich das Kalium bei Glühhitze nur in einem Verhältnis und zwar zu der Verbindung:

Acetylenkalium $= C_2K_2$

zu vereinigen.

Ueber das Acetylenkalium im allgemeinen.

Formel $= C_2K_2$. Molekulargewicht $= 102$.

Frage 37. Was ist von dem Acetylenkalium erwähnenswert?

Antwort. Das Acetylenkalium entsteht:

1) wenn Kohle mit metallischem Kalium bis zum Siedepunkte des letzteren erhitzt wird:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} + \underset{\text{Kalium}}{K_2} = \underset{\text{Acetylenkalium}}{C_2K_2}$$

und

2) beim Erwärmen von Kalium in Acetylengas [1]). Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + \underset{\text{Kalium}}{K_2} = \underset{\text{Acetylenkalium}}{C_2K_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

verdrängt in letzterem Falle das metallische Kalium den Wasserstoff des Acetylens und verbindet sich mit Kohlenstoff.

Das Acetylenkalium bildet eine schwarze, kohleähnliche Masse, welche von Wasser unter Rückbildung von Acetylen zersetzt wird:

$$\underset{\text{Acetylenkalium}}{C_2K_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH}$$

Im übrigen ist diese Kohlenstoffkaliumverbindung nur wenig untersucht und besitzt bei weitem nicht die Wichtigkeit, wie diejenigen Verbindungen, welche ausser Kalium und Kohlenstoff noch gewisse andere Elemente enthalten [2]).

Erkl. 87. Von besonderer Wichtigkeit sind:

1) die aus Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Verbindung:

Cyankalium [1]) $= KCN$

nebst den Doppelverbindungen derselben:

Gelbes Blutlaugensalz $= K_4Fe(CN)_6$ und
Rotes Blutlaugensalz $= K_3Fe(CN)_6$.

2) die zwei Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff bezw. Schwefel:

Cyansaures Kalium $= CONK$
Thiocyansaures Kalium oder Rhodankalium $= KSCN$.

Dieselben werden ausführlicher in demjenigen Lehrbuch der *Kleyer*schen Encyklopädie besprochen, welches die „organische Chemie" behandelt.

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 977.

[1]) Siehe Bd. I Seite 305.
[2]) „ Erkl. 87.

8). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

Frage 38. Welches sind die wesentlichsten Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff?

Erkl. 88. Eine wissenschaftlich interessante Verbindung des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff ist das Kohlenoxydkalium = KCO. Dasselbe bildet den Hauptbestandteil der schwarzen, leicht zersetzlichen Masse, welche bei der Gewinnung des Kaliums auftritt und unter Umständen Veranlassung zu äusserst heftigen Explosionen gibt (siehe Erkl. 23 auf Seite 10). Es wird rein erhalten, wenn man Kalium in einem Strome von Kohlenoxydgas auf 80° erhitzt, als mattgraue, kristallinische Masse, welche noch weiter Kohlenoxydgas aufnimmt und sich dann rot färbt.

Antwort. Von Wichtigkeit [1]) sind die beiden Kaliumverbindungen, welche man als Salze der hypothetischen Kohlensäure H_2CO_3 auffasst:

a). Neutrales oder gesättigtes, kohlensaures Kalium . . = K_2CO_3

und

b). Saures oder halbgesättigtes kohlensaures Kalium . . = $KHCO_3$.

[1]) Siehe Erkl. 88.

---

a). Ueber das neutrale oder gesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen.

Formel = K_2CO_3. Molekulargewicht = 138.

Frage 39. Wie gewinnt man das gesättigte kohlensaure Kalium?

Erkl. 89. In der Natur findet sich das kohlensaure Kalium in grösseren Mengen nicht, wiewohl es bei verschiedenen natürlichen Prozessen, z. B. der Zersetzung des Feldspats (s. Erkl. 19) resp. feldspatführender Mineralien, entsteht. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da es an der Luft äusserst zerfliesslich ist und seine wässerigen Lösungen von Säuren, die sich fast überall in der Natur finden, sofort zersetzt werden.

Erkl. 90. Wie bereits angegeben [1]), entsteht Kaliumkarbonat auch nach folgenden, nur theoretisch wichtigen Methoden, nämlich beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über glühendes Kalium, wobei letzteres zunächst in Kaliumoxyd übergeführt wird, welches sich mit dem überschüssigen Kohlensäureanhydrid sofort zu Kaliumkarbonat vereinigt, gemäss den beiden Gleichungen:

$$4K + CO_2 = 2K_2O + C$$

Kalium, Kohlendioxyd, Kaliumoxyd, Kohlenstoff

$$2K_2O + 2CO_2 = 2K_2CO_3$$

Kaliumoxyd, Kohlendioxyd, Kaliumkarbonat

und bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Kaliumhydroxyd:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Kohlensäureanhydrid, Kaliumkarbonat, Wasser

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 969 und Experiment 167.

Antwort. Das neutrale oder gesättigte kohlensaure Kalium, kurz Kaliumkarbonat oder Pottasche genannt [1]), wird erhalten [2]):

1). wenn Kaliumsalze organischer, stickstofffreier [3]) Säuren zum Glühen erhitzt werden. Dabei zersetzen sich dieselben unter Abscheidung von Kohle („Verkohlung"), während das Kalium unter Sauerstoffaufnahme zunächst in Kaliumoxyd = K_2O übergeführt wird, sofort aber mit dem durch Oxydation eines Teils des Kohlenstoffs entstehenden Kohlendioxyd sich zu Kaliumkarbonat vereinigt. Bei der Verkohlung von Weinstein oder saurem weinsaurem Kalium verläuft dieser Prozess nach folgender Gleichung:

$$2KH_5C_4O_6 = K_2CO_3 + 5H_2O + 4CO + C_3$$

Weinstein, Kaliumkarbonat, Wasser, Kohlenoxyd, Kohlenstoff

2). aus salpetersaurem Kalium durch

[1]) Siehe Erkl. 89.
[2]) „ „ 90.
[3]) „ die Erkl. 91 und 92.

Erkl. 91. Wenn man zur Darstellung des Kaliumkarbonats Salze organischer, stickstoffhaltiger Säuren verwendet, so gewinnt man ein durch das giftige Cyankalium verunreinigtes Produkt, da beim Glühen stickstoffhaltiger, organischer Substanzen bei Gegenwart von Kaliumverbindungen sich nach der Gleichung:

$$K_2 + 2C + 2N = 2KCN$$

Kalium Kohlenstoff Stickstoff Cyankalium

stets Cyankalium bildet.

Erkl. 92. Da die Kaliumsalze von organischen Säuren einen wesentlichen Bestandteil aller Landpflanzen[1]) ausmachen, so ist es erklärlich, dass auch die beim Verbrennen dieser Pflanzen entstehende Asche kohlensaures Kalium in ziemlich beträchtlichen Mengen enthält und letzteres auf diese Weise auch technisch gewonnen werden kann. Man braucht die Asche nur mit heissem Wasser auszulaugen, die so gewonnene Lauge zu verdampfen und den Rückstand zu glühen. Alsdann resultiert die sog. „gebrannte oder calcinierte Pottasche". Behandelt man letztere mit wenig Wasser, so geht nur das leicht lösliche Kaliumkarbonat in Lösung, welches durch wiederholtes Verdampfen der Lösung und Auflösen des Rückstandes schliesslich völlig rein gewonnen wird. Auf die in früheren Zeiten bei diesem Verfahren angewandten eisernen Töpfe, an deren Stelle jetzt meist flache Pfannen benutzt werden, ist auch die Bezeichnung „Pottasche" (von Pott = niederdeutsche Bezeichnung für Topf und Asche) zurückzuführen. Diese Darstellungsweise des als „gereinigte Pottasche" oder „Kali carbonicum depuratum" in den Handel gebrachten Produktes aus der Asche von Landpflanzen bildete früher in holzreichen Ländern (Ungarn, Russland und besonders Amerika) einen ausgedehnten Zweig der chemischen Technik. Heute, wo das kohlensaure Kalium zum grössten Teile durch das weit billigere Natriumsalz ersetzt wird, wo ausserdem die mächtigen Chlorkalilager von Stassfurt uns ein äusserst billiges Ausgangsmaterial für die Pottaschegewinnung liefern, hat diese Methode bedeutend an Wichtigkeit verloren.

Erkl. 93. Die Gewinnung von Pottasche aus Wollschweiss, welche wir den Arbeiten von *Maumené* und *Rogelet* an erster Stelle verdanken und die in den französischen und belgischen Wollindustriebezirken bereits erfolgreich betrieben wird, ist erst seit dem Jahre 1860 im Gebrauche. Wenn man aber berücksichtigt, dass auf verhältnismässig einfache Weise aus 100 k Wolle 4 bis 8 k rohe Pottasche von ca. 80% Kaliumkarbonat gewonnen werden können, dass ferner nach der Statistik in England allein im Jahre 1884 173 Millionen Kilo Schafwolle verarbeitet sind, wobei aus deren Waschwassern

[1]) Siehe Antwort auf Frage 7.

Glühen mit Kohle oder solchen Substanzen, die leicht Kohlenstoff abgeben. Im ersteren Falle entstehen nach der Gleichung:

$$2KNO_3 + C = K_2CO_3 + 2NO + O$$

Kaliumnitrat Kohlenstoff Kaliumkarbonat Stickoxyd (Stickstoffdioxyd) Sauerstoff

neben Kaliumkarbonat, Stickoxyd und Sauerstoff; wendet man solche Substanzen an, welche sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle leicht zersetzen, wie Weinstein, so findet Bildung von Kaliumkarbonat nach der folgenden Gleichung statt:

$$2KH_5C_4O_6 + 2KNO_3 = 2K_2CO_3 +$$

Weinstein Kaliumnitrat Kaliumkarbonat

$$5H_2O + 6CO + N_2O$$

Wasser Kohlenoxyd Stickoxydul (Stickstoffmonoxyd)

3). aus dem sog. „Wollschweisse"[1]) der Schafe, welcher von diesen Tieren ausgesondert wird und fest an den Wollhaaren klebt. Derselbe besteht hauptsächlich aus Kaliumsalzen der Oel- und Stearinsäure und bildet einen wesentlichen Bestandteil der Waschwasser, welche beim Reinigen der geschorenen Wolle oder der Pelze („Pelzwäsche") durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Der beim Eindampfen jener Waschwasser erhaltene Rückstand besteht vorwiegend aus organischen Kaliumsalzen und zersetzt sich beim Glühen in analoger Weise wie der Weinstein. Durch Behandeln des Glührückstandes mit Wasser etc. lässt sich dann mehr oder weniger reines Kaliumkarbonat gewinnen.

4). Aus der sog. Schlempekohle[2]) von der Rübenmelasse, d. h. der Mutterlauge, welche nach Abscheidung des grössten Teils des Zuckers hinterbleibt und reich an Alkalisalzen organischer Säuren ist; nach weiterer Entfernung des in der Melasse noch befindlichen Zuckers durch Gährung, d. i. Ueberführung desselben in Alkohol, welcher durch Abdestillieren

[1]) Siehe Erkl. 93.
[2]) „ „ 94.

als Nebenprodukt ca. 7500 Millionen Kilo Pottasche im Werte von 3700 Millionen Mark gewonnen werden könnten, so ergibt sich die Wichtigkeit, welche diese Methode besitzt, um so mehr, da jenes Kaliumkarbonat aus dem Wollschweisse an letzter Stelle dem Ackerboden entstammt und diesem auf billige Weise wieder zugeführt werden kann.

Erkl. 94. Dem Franzosen *Dombasle* aus Nancy gebührt das Verdienst, zuerst darauf hingewiesen zu haben, dass aus den kalireichen Zuckerrüben das Kali zurückgewonnen werden könne. Derselbe versuchte dies in der Weise, dass er bereits während des Wachstums die Rüben entblätterte und die beim Verkohlen der Blätter erhaltene Asche auf Pottasche verarbeitete. Da jedoch bei dieser Operation der Gehalt der Rüben an Zucker wesentlich zurückging, musste dieses Verfahren wieder aufgegeben werden. Glücklicherweise wurde aber bald darauf die Entdeckung gemacht, dass die Kalisalze in den Zuckersaft mit übergehen und aus diesem leicht in Form der Pottasche gewonnen werden können. — Die Jahresproduktion der Pottasche aus Rübenmelasse wird auf 12000 Tonnen geschätzt.

Erkl. 95. Das *Leblanc*sche Verfahren ist zuerst im Jahre 1861 von *H. Grüneberg* zur Gewinnung von Kaliumkarbonat eingeschlagen worden. Als Ausgangsmaterial für die auf diese Weise gewonnene sog. „Mineralpottasche“ dient das in gewaltigen Mengen bei Stassfurt vorkommende Abraumsalz, welches hauptsächlich aus Carnallit, d. i. der Doppelverbindung = $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$, Kieserit = $MgSO_4 + H_2O$ und Kochsalz = $NaCl$ besteht. Zunächst wird nach einer später beim Kaliumchlorid zu besprechenden Methode aus obigem Rohsalze das Chlorkalium in reiner Form gewonnen, welches alsdann in nebenstehender Weise in Kaliumkarbonat übergeführt wird.

Erkl. 96. Von sonstigen Methoden zur Pottaschegewinnung sei noch die aus Seealgen oder -tangen erwähnt; letztere sind reich an Alkalijodverbindungen, und bei ihrer Verbrennung entsteht eine Asche[1]) (Kelp oder Varec = Varech), welche unter anderen Salzen auch kohlensaures Kalium enthält, das durch Auslaugen mit wenig Wasser gewonnen werden kann. Ausser diesem Prozesse, welcher meistens der Verarbeitung obiger Meerespflanzen auf Jod und Brom sich anschliesst, ist von verschiedenen Seiten ein Verfahren vorgeschlagen und auszuführen versucht worden, bei welchem der Kalifeldspat das Ausgangsmaterial bildet. Indessen hat es nicht gelingen wollen, die Umwandlung desselben in Kaliumkarbonat, welche sich in der Natur stetig, aber langsam vollzieht[2]), annähernd technisch rentabel zu gestalten.

[1]) Siehe Bd. I Frage 352 und 353.
[2]) „ Erkl. 19.

gewonnen wird, erhält man die an Salzen reiche „Schlempe“, welche nach dem Verdampfen, Trocknen und Glühen in „Schlempekohle“ übergeführt wird. Aus letzterer lässt sich in üblicher Weise durch Auslaugen etc. die Pottasche gewinnen.

5). Aus Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat nach einem Verfahren, welches dem sog. *Leblanc*schen Sodaprozesse[1]) nachgebildet ist und bei der Gewinnung der Soda ausführlich beschrieben wird. Die für die Darstellung von Pottasche in Frage kommenden Umsetzungen sind folgende:

a). Ueberführung des Chlorkaliums[2]) in Kaliumsulfat durch Erhitzen des ersteren mit Schwefelsäure, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl}$$

b). Glühen des getrockneten Kaliumsulfats unter Zusatz von Kohle und Kreide, wobei folgende Umsetzungen stattfinden:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C} = \underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2CO_2}$$

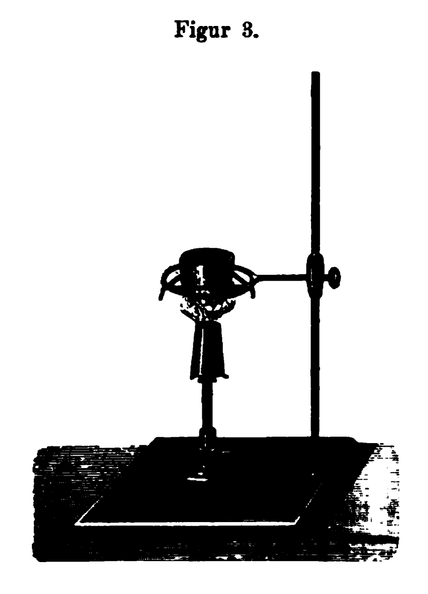
$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_4} = \underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$$

$$\underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Calciumsulfid}}{CaS}$$

[1]) Siehe Erkl. 95.
[2]) „ „ 96.

Frage 40. Wie kann man die Bildung von kohlensaurem Kalium experimentell veranschaulichen?

Figur 3.



Antwort. Experiment 1. a). Bildung beim Glühen der Kaliumsalze organischer Säuren: Man schüttet etwas gepulverten Weinstein in ein trockenes und horizontal gehaltenes Reagensrohr und erhitzt letzteres in einer Spiritus- oder Gasflamme zum Glühen. Der Weinstein verkohlt dann unter Entwickelung teeriger Dämpfe. Laugt man nun den Rückstand mit etwas warmem Wasser aus und filtriert hierauf die Lösung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche alkalisch reagiert und auf Zusatz von Säuren unter starkem Aufbrausen Kohlendioxyd entweichen lässt.

Experiment 2. Bildung beim Verpuffen von salpetersaurem Kalium mit Weinstein. Man trägt in einen zum Glühen erhitzten Porzellan- oder Platintiegel (siehe Figur 3) in kleinen Portionen ein Gemisch von 3 Teilen Weinsteinpulver und 1 Teil fein zerriebenem Kalisalpeter ein und zieht nach dem Erkalten die entstandene schwarze Masse mit Wasser aus. Die so gewonnene Lösung reagiert ebenfalls alkalisch und braust beim Versetzen mit Säure auf.

In beiden Fällen lässt sich das gebildete Kaliumkarbonat durch Wasser in Lösung bringen und vermöge obiger Eigenschaften erkennen.

Frage 41. Welche chemischen Eigenschaften besitzt das kohlensaure Kalium?

Antwort. Das gesättigte kohlensaure Kalium [1]) = K_2CO_3 existiert als „wasserfreies" und „wasserhaltiges" Salz. Das wasserfreie Kaliumkarbonat = K_2CO_3, welches beim Eindampfen wässeriger Pottaschelösungen bis zur Trockne hinterbleibt, bildet ein weisses, körniges Pulver vom spezif. Gewichte 2,264 und dem Schmelzpunkte 830° C. An der Luft zerfliesst es, in Wasser, besonders warmem, ist es sehr leicht löslich [2]), in Alkohol dagegen unlöslich.

Das wasserhaltige, kohlensaure Kalium = $K_2CO_3 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, welches beim Eindampfen nicht allzu konzentrierter, wässeriger Lösungen des Salzes gewonnen wird, kristallisiert in langen, glasglänzenden, monoklinen Säulen [3]), welche beim Erwärmen auf 100° unter Abgabe von

[1]) Siehe Erkl. 97.
[2]) „ „ 98.
[3]) „ „ 99.

Erkl. 97. Das gesättigte kohlensaure Kalium führt noch folgende Bezeichnungen: „Kohlensaures Kalium", „Kaliumkarbonat", „basisch kohlensaures Kalium", „Alkali vegetabile fixum", „Pottasche" u. s. w.

Erkl. 98. 100 Teile Wasser lösen nach *Moulier* bei gewöhnlicher Temperatur 112 Teile, bei 100° 156 Teile und bei 135° gar 205 Teile Kaliumkarbonat. Die Lösung des letzteren in Wasser findet stets unter Wärmeentwicklung statt.

Erkl. 99. Zolllange Kristalle des anderthalb gewässerten, kohlensauren Kaliums = $K_2CO_3 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$ lassen sich schnell gewinnen, wenn man eine konzentrierte, wässerige Pottaschelösung vorsichtig mit Kalilauge versetzt.

$^1/_2$ Molekul Wasser verwittern und bei 130° auch den Rest des Wassers verlieren [1]).

In wässeriger Lösung besitzt das kohlensaure Kalium stark alkalische Reaktion [2]), laugenartigen Geschmack, aber keine ätzenden Eigenschaften.

Mit Säuren wird das Kaliumkarbonat unter Aufbrausen in Folge des Entweichens von Kohlendioxyd zersetzt und dabei in das Kaliumsalz der Säure verwandelt:

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Kalium-karbonat, Schwefelsäure, Kalium-sulfat, Kohlendioxyd, Wasser

Wird durch wässerige Pottaschelösungen Kohlendioxyd geleitet, so findet Absorption des letzteren statt, unter gleichzeitiger Bildung von sog. doppelt kohlensaurem Kalium = $KHCO_3$ entsprechend der Gleichung:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$$

Kalium-karbonat, Kohlendioxyd, Wasser, Doppeltkohlensaures Kalium

Mit Calciumhydrat setzt sich das Kaliumkarbonat [3]) in Kaliumhydrat und Calciumkarbonat um [4]).

[1]) Siehe Erkl. 100.
[2]) „ „ 101.
[3]) „ „ 102.
[4]) „ Antwort der Frage 20 unter 2.

Erkl. 100. Das wasserfreie und das wasserhaltige Kaliumkarbonat zerfliessen beim Aufbewahren an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit, d. i. einer Auflösung von kohlensaurem Kalium in Wasser. — Dieses zerflossene Kaliumkarbonat wurde früher als Oleum Tartari per deliquium in der Medizin verwandt.

Erkl. 101. Von der stark basischen Reaktion, welche das Kaliumkarbonat besonders in seinen Lösungen zeigt, rührt auch die ältere Bezeichnungsweise desselben: „basisch kohlensaures Kalium“ her.

Erkl. 102. Das Kaliumkarbonat wird auch noch wie folgt bezeichnet: „Einfach- oder basisch kohlensaures Kalium“; „kohlensäuerliches Kalium“; „kohlensaures Kaliumoxyd“; „normales kohlensaures Kalium“ und „Weinsteinsalz“ — In fremden Sprachen führt das gereinigte Kaliumkarbonat unter anderen die Namen: lateinisch = Kalium carbonicum depuratum, Kalium carbonicum e Tartaro, Kalium subcarbonicum, Cineres clavellati, Carbonas Kalicus, Carbonas lixiviae, Alkali vegetabile aëratum; englisch = Sub-Carbonate of Potash, Carbonate of Potash; französisch = Carbonate neutre de Potasse; russisch = Uglekisloi Kali etc.

Als rohe Pottasche des Handels wird das Kaliumkarbonat genannt: lateinisch = Kalium carbonicum crudum; englisch = Potash, Pearlash; französisch = Potasse du commerce, Potasse impure; dänisch = Potaske; spanisch = Potasa; holländisch = Potasch; italienisch = Potassa di cenere; russisch = Potash; schwedisch = Potasska; bengalisch = Ihar kenemuk; im Tamil = Mara ooppoo.

Frage 42. Welche Verwendung findet hauptsächlich das kohlensaure Kalium?

Antwort. Obwohl jetzt vielfach an Stelle des Kaliumkarbonats das weit billigere Natriumsalz verwandt wird, so findet ersteres dennoch eine ziemlich mannigfaltige Anwendung, ja für gewisse Fabrikationszweige ist es unentbehrlich und kann durch Soda nicht ersetzt werden. So dient es unter anderem zur Darstellung zahlreicher Kaliumpräparate, zur Bereitung von Seifen [1]), in der Färberei und Bleicherei, in der Töpferei zu manchen Glasuren, zur Gewinnung des Blutlaugensalzes und besonders zur Herstellung

[1]) Siehe Erkl. 103.

Erkl. 103. Seifen, speziell die weichen Kali- oder Schmierseifen, entstehen beim Verseifen der Fette mit Kalilauge oder Pottasche und sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung Kalisalze der höheren Fettsäuren, hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure.

Erkl. 104. Unter „Glas“ versteht man kurz die durch Zusammenschmelzen von Silikaten der Erdmetalle, besonders des Calciums, mit Silikaten des Kaliums oder Natriums gewonnene amorphe, durchsichtige, schmelzbare Masse.

Erkl. 105. Bei genauen analytischen Arbeiten darf nur absolut reines Kaliumkarbonat verwandt werden, wie es aus organischen Kaliumsalzen,

z. B. dem Weinstein, durch Verkohlung gewonnen wird. Auch dürfen dann beim Glühen nur silberne Schalen benutzt werden, weil andernfalls, z. B. bei Benutzung irdener Gefässe, das kohlensaure Kalium durch Kieselsäure, Thonerde etc. verunreinigt würde. Derartig gewonnenes reines, kohlensaures Kalium kommt in den Handel als „Kali carbonicum purum e Tartaro“.

Erkl. 106. Auf seiner bedeutenden Hygroskopizität einerseits, anderseits auf seiner völligen Unlöslichkeit in Alkohol beruht die Anwendung der Pottasche zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol.

von schwer schmelzbarem sog. böhmischem Glase[1]).

In dem Laboratorium findet es vielfache Anwendung bei analytischen Arbeiten[2]), zum Entwässern des Alkohols[3]) etc.

[1]) Siehe Erkl. 104.
[2]) „ „ 105.
[3]) „ „ 106.

Frage 43. Was ist in geschichtlicher Hinsicht von dem Kaliumkarbonat erwähnenswert?

Erkl. 107. *Aristoteles* beschreibt eine Substanz, welche durch Auslaugen von Rohr- und Binsenasche gewonnen wurde und ohne Zweifel hauptsächlich aus Pottasche bestand. *Dioskorides* erwähnt ein ähnliches Produkt, welches beim Brennen von Weinstein erhalten war, hat aber beider Identität nicht erkannt.

Lange Zeit hindurch bezeichnete man das kohlensaure Kalium, Natrium und Ammonium mit dem gemeinschaftlichen Namen: Alkali. Erst seit der Trennung der „ätzenden“ und „milden“ Alkalien, nach eingehender Untersuchung der letzteren und der Entdeckung des metallischen Kaliums wurde die richtige Zusammensetzung der Pottasche erkannt.

Antwort. Schon den Griechen[1]) war die Pottasche bekannt, und von ihnen verbreitete sich die Kenntnis derselben zu den Römern. Wegen der grossen Aehnlichkeit, die zwischen Pottasche und Soda besteht, wurden beide Substanzen nicht scharf getrennt, ja noch *Plinius* bezeichnet geradezu die Pottasche als verunreinigte Soda. Auch den Arabern war die noch im Mittelalter als vegetabilisches Alkali bezeichnete Pottasche bekannt, und *Geber* hat zuerst eine genaue Vorschrift zur Reingewinnung derselben aus Weinstein angegeben.

[1]) Siehe Erkl. 107.

---

b). Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen.

Formel = $KHCO_3$. Molekulargewicht = 100.

Frage 44. Wie entsteht das halbgesättigte kohlensaure Kalium?

Erkl. 108. Da beim Einleiten von Kohlendioxyd in konzentrierte Pottaschelösung das saure kohlensaure Kalium in kristallisierter Form ausfällt, so muss man ein weites Gasleitungsrohr für die Kohlensäure verwenden oder an dessen Ende einen Trichter befestigen, um so lästige Verstopfungen zu vermeiden.

Erkl. 109. Man hat auch versucht, das in Gährkellern befindliche Kohlendioxyd zur Gewinnung von saurem kohlensaurem Kalium zu verwenden, und zu diesem Zwecke in ersteren flache, mit konzentrierter Pottaschelösung ge-

Antwort. Das halbgesättigte oder saure kohlensaure Kalium = $KHCO_3$ entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von 1 Teil Pottasche und 1 Teil Wasser, solange Absorption stattfindet[1]). Nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3$$

Kaliumkarbonat (Neutrales kohlensaures Kalium)	Wasser	Kohlendioxyd	Saures kohlensaures Kalium

[1]) Siehe Erkl. 108.

füllte Gefässe aufgestellt. Doch erfordert eine solche Umwandlung bis zu ihrer Beendigung sehr viel Zeit und stellt sich weit weniger rentabel, als die durch direktes Einleiten des Kohlendioxyds in Pottaschelösungen bedingte Darstellung.

geht hierbei das normale Salz unter Aufnahme von je 1 Molekul Kohlendioxyd und Wasser in das saure Salz über [1]).

[1]) Siehe Erkl. 109.

Frage 45. Was ist von den chemischen Eigenschaften des sauren kohlensauren Kaliums erwähnenswert?

Antwort. Das halbgesättigte, saure kohlensaure oder doppeltkohlensaure Kalium = $KHCO_3$ kristallisiert wasserfrei in grossen, monoklinen Säulen, welche luftbeständig sind, nicht zerfliessen, nur gering alkalischen Geschmack und neutrale Reaktion besitzen [1]).

Es ist in Wasser weit schwerer löslich als das gesättigte Salz [2]), beginnt bereits bei 110° sich zu zersetzen [3]) und ist, ohne zu schmelzen, bei ca. 200° vollständig nach der Gleichung:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Saures kohlensaures Kalium — Kaliumkarbonat — Kohlendioxyd — Wasser

in Kaliumkarbonat unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser übergeführt [4]).

[1]) Siehe Erkl. 110.
[2]) „ „ 111.
[3]) „ „ 112.
[4]) „ „ 113.

Erkl. 110. Nachdem erkannt worden war, dass die Basen mit den Säuren in mehreren Verhältnissen sich vereinigen können, gelang es *Cavendish*, das saure kohlensaure Kalium durch Sättigen einer Pottaschelösung mit Kohlendioxyd darzustellen.

Erkl. 111. 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur nach *Poggiale* nur 27 Teile saures Salz.

Erkl. 112. Während das trockne, saure kohlensaure Kalium erst bei 110° sich zu zersetzen beginnt, zerfallen wässerige Lösungen desselben schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur.

Erkl. 113. Auf dem leichten Zerfalle des doppeltkohlensauren Kaliums in Kaliumkarbonat, Kohlendioxyd und Wasser beruht seine Anwendung behufs Reingewinnung des kohlensauren Kaliums.

Frage 46. Welche Verwertung findet das halbgesättigte oder saure kohlensaure Kalium?

Antwort. Das saure kohlensaure Kalium [1]) [$KHCO_3$] wird hauptsächlich zur Darstellung von verschiedenen Kaliumpräparaten, als Arzneimittel [2]) und im grossen zur Gewinnung von reinem oder normalem Kaliumkarbonat (K_2CO_3) verwendet.

[1]) Siehe Erkl. 114.
[2]) „ „ 1608 Bd. I auf Seite 594.

Erkl. 114. Das halbgesättigte kohlensaure Kalium wird auch noch: „Hydriumkaliumkarbonat“, „Zweifach- oder doppeltkohlensaures Kalium“ und „Kaliumbikarbonat“ genannt.

In fremden Sprachen führt es unter anderen die Namen: lateinisch = Kalium bicarbonicum, Kalium carbonicum acidulum, Bicarbonas potassicus; englisch = Bicarbonate of Potash; französisch = Bicarbonate de Potasse, Carbonate de potasse acide ou saturé; russisch = Druch uglekisloi Kali u s. w.

9). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen, über die Kaliumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Kaliums.

Frage 47. Was ist von den Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen oder den Haloidsalzen des Kaliums im allgemeinen zu bemerken?

Erkl. 115. Ausser dem Chlorkalium = KCl soll noch ein Kaliumsubchlorid existieren, welches beim Zusammenschmelzen von Kalium mit Chlorkalium im Wasserstoffstrome gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Kalium}}{K} = \underset{\text{Kaliumsubchlorid}}{K_2Cl}$$

entstehen soll. Es bildet eine dunkelblaue, nicht näher untersuchte Masse, deren Zusammensetzung aus dem Verhalten gegen Wasser abgeleitet ist. Letzteres zerlegt nämlich das Subchlorid in Kaliumchlorid und Kaliumhydroxyd unter Freiwerden von Wasserstoff im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumsubchlorid}}{2K_2Cl} + \underset{\text{Wasser}}{2HOH} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2KCl} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Antwort. Das Kalium vermag sich mit den Halogenen zu den folgenden vier Verbindungen[1]) zu vereinigen:

a). Chlorkalium = KCl
b). Bromkalium = KBr
c). Jodkalium = KJ
d). Fluorkalium = KFl.

Diese Haloidsalze des Kaliums sind sämtlich in Wasser löslich, kristallisieren im regulären System, besitzen einen scharf salzigen Geschmack, schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur.

---

[1]) Siehe Erkl. 115.

---

a). Ueber das Chlorkalium oder Kaliumchlorid im allgemeinen.

Formel = KCl. Molekulargewicht = 74,5.

Frage 48. Was ist über das Vorkommen des Kaliumchlorids bemerkenswert?

Erkl. 116. Die „Abraumsalze“, deren Bezeichnung darauf zurückzuführen ist, dass dieselben erst (bergmännisch) abgeräumt d. i. beseitigt werden müssen, bevor man zum darunter liegenden Steinsalz gelangen kann, bestehen hauptsächlich aus Carnallit = $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$ und Kieserit = $MgSO_4 + H_2O$, welche durch Schichten von fast reinem Kochsalz durchzogen sind und ausserdem noch Tachhydrit = $CaCl_2 + 2MgCl_2 + 12H_2O$, Boracit = $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$, Sylvin = KCl und Kainit = $MgSO_4 + MgCl_2 + K_2SO_4$ enthalten. Aus ähnlichen Ablagerungen bestehen die Salzlager bei Kalucz in Galizien etc. Da nun bei der Gewinnung des Seesalzes in den sog. Salzgärten, speziell bei der Verarbeitung der Mutterlaugen, obigen Abraumsalzen ähnliche Gemische erhalten werden, erscheint auch die Annahme nicht unbegründet, dass jene kolossalen natürlichen Salzlager durch Verdampfen abgetrennter Meeresbecken entstanden sind.

Antwort. Das Chlorkalium oder Kaliumchlorid (KCl) findet sich neben Chlornatrium gelöst im Meerwasser und in gewissen Soolwassern, in gewaltigen Mengen als Bestandteil der Stassfurter Abraumsalze[1]); ausserdem hinterbleibt es beim Einäschern von Land- und Meerespflanzen neben Pottasche bezw. Soda, da es, wenn auch in geringer Menge, an dem Aufbau aller Pflanzen, besonders der Landpflanzen, Teil nimmt.

---

[1]) Siehe Erkl. 116.

Frage 49. Wie wird Chlorkalium gewonnen, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

Antwort. Das Kaliumchlorid (KCl) wird jetzt fast ausschliesslich aus den Abraumsalzen und zwar in folgender Weise gewonnen:

1). Man löst das Rohsalz in Wasser, welches durch Einblasen von Dampf erhitzt wird, und lässt die so erhaltene Lösung auf ca. 70° abkühlen; dabei fällt ein Teil des Kochsalzes [1]) mit nur wenig Chlorkalium gemengt aus. Beim Stehenlassen der vom ausgeschiedenen Salzgemisch abgezogenen Lauge scheidet sich dann ein Gemenge von ca. 70 % Chlorkalium und 30 % Chlornatrium aus; demselben wird hierauf durch wiederholtes Behandeln mit wenig kaltem Wasser das leichter lösliche Kochsalz [2]) fast vollständig entzogen, so dass ein Produkt hinterbleibt, welches bis 95 % Chlorkalium enthält.

2). Oder das gemahlene Rohsalz wird unter Umrühren mit erwärmter Chlormagnesiumlösung behandelt, von welcher nur der Carnallit aufgelöst wird. Beim Erkalten dieser an Carnallit reichen Chlormagnesiumlauge fällt ersterer fast vollständig und rein wieder aus. Derselbe wird nun in heissem Wasser gelöst, wobei er in sehr leicht lösliches Magnesiumchlorid und schwerer lösliches Chlorkalium zerfällt:

$$\underbrace{KCl, MgCl_2, 6H_2O}_{\text{Carnallit}} = \underset{\text{Magnesium-chlorid}}{MgCl_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

Das Chlorkalium scheidet sich als grobkörnige Kristallmasse aus, welche nach mehrmaligem Auslaugen mit wenig kaltem Wasser 98 – 99 % Chlorkalium enthält, also fast völlig reines Kaliumchlorid darstellt [3]).

Das Chlorkalium [4]) kristallisiert in luftbeständigen, glasglänzenden Würfeln, ist in Wasser schwerer [5]) als Chlornatrium

[1]) Siehe Erkl. 117.
[2]) „ „ 118.
[3]) „ „ 119.
[4]) „ „ 120.
[5]) „ „ 121.

Erkl. 117. Da der Carnallit in Wasser viel löslicher als Steinsalz und Kieserit ist, so enthält die beim Behandeln der Abraum- oder Rohsalze mit wenig Wasser gewonnene Lauge hauptsächlich jenes Doppelsalz, den Carnallit $= KCl, MgCl_2, 6H_2O$, welchem nur geringe Mengen Kochsalz beigemischt sind. Carnallit besitzt nun die Eigenschaft, von heissem Wasser in leicht lösliches Magnesiumchlorid und schwerer lösliches und daher sich abscheidendes Chlorkalium zerlegt zu werden.

Erkl. 118. Es wird von heissem Wasser Chlorkalium leichter als Chlornatrium und von kaltem Wasser umgekehrt Chlornatrium leichter als Chlorkalium aufgenommen.

So lösen 100 Teile Wasser bei:

0° =	29,21	Chlorkalium od.	35,52	Chlornatrium
12 =	34,6	„ „	35,87	„
14 =	34,9	„ „	35,91	„
40 =	40,1	„ „	36,64	„
50 =	42,8	„ „	36,98	„
60 =	45,5	„ „	37,35	„
70 =	48,3	„ „	37,88	„
80 =	51,0	„ „	38,22	„
90 =	53,8	„ „	38,87	„
100 =	56,6	„ „	39,61	„
109,7=	59,26	„ „	40,35	„

Erkl. 119. In ähnlicher Weise, wie aus den Abraumsalzen, lässt sich das Chlorkalium auch aus dem Meereswasser bezw. den Salzsoolen gewinnen, indem die vom zuerst [1]) ausgeschiedenen Kochsalz abgegossene Mutterlauge während der heissen Jahreszeit in grossen Reservoirs an der Luft aufbewahrt wird, in denen langsam wegen der Verdunstung des Wassers ein aus Kochsalz und Magnesiumsulfat bestehendes Gemisch auskristallisiert. Die von letzterem abgeschöpfte Lauge wird in flachen Kesseln eingedampft und auf diese Weise ein dem Carnallit ähnliches Produkt zum Auskristallisieren gebracht, welches durch weiteres Raffinieren gereinigt wird.

Erkl. 120. Die Gegenwart von Chlorkalium vermindert die Löslichkeit des Chlornatriums. Es lösen 100 Teile Wasser:

Bei 0° =	11,7	Teile KCl	+ 27,9	Teile NaCl
„ 10 =	12,5	„ „	+ 29,7	„ „
„ 18,8 =	15,7	„ „	+ 29,9	„ „
„ 50 =	22,0	„ „	+ 27,7	„ „
„ 100 =	34,7	„ „	+ 25,8	„ „

Bei der Verdunstung einer Lösung von Kochsalz und Chlorkalium wird also zuerst ein überwiegend kochsalzhaltiges Produkt ausgeschieden.

[1]) Siehe Erkl. 120.

Erkl. 121. Weil die Abraumsalze gewaltige Mengen, fast den ganzen Bedarf, an Chlorkalium liefern, haben die übrigen Darstellungsweisen des Chlorkaliums keine Bedeutung, wie z. B. die Ueberführung des Kaliumhydroxyds oder Kaliumkarbonats in Kaliumchlorid, welche den Gleichungen entspricht:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

Kalium-hydroxyd	Salzsäure	Chlor-kalium	Wasser

$$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2O + CO_2$$

Kalium-karbonat	Salzsäure	Chlor-kalium	Wasser	Kohlen-dioxyd

und die Gewinnung von Chlorkalium bei der Darstellung von Sauerstoff durch Glühen von chlorsaurem Kalium [1]).

Theoretisch interessant ist ferner die Bildung des Kaliumchlorids durch direkte Vereinigung [2]) von Kalium und Chlor, welche unter anderem stattfindet, wenn Kalium in einer Chloratmosphäre erhitzt wird.

Erkl. 122. Das Chlorkalium, Kaliumchlorid, Kaliumchlorür oder salzsaure Kalium führt im Lateinischen die Bezeichnungen: „Kalium chloratum", „Kalium muriaticum" oder „Chloretum Kalii", nach seinen bezüglichen, früheren Anwendungen „sal digestivum" (von sal = Salz und digerere = ordnen d. i. verdauen, digestivus = zur Verdauung geeignet, also = Verdauungsmittel), „sal febrifugum sylvii" (von sal = Salz, febris = Fieber, fugere = fliehen, verschwinden, febrifugus = Fieber vertreibend, also = Fiebermittel). Im Englischen wird das Kaliumchlorid = Chloride of potassium und im Französischen = Chlorure de potassium genannt.

Erkl. 123. Bei 15° C lösen 100 Teile Wasser 35,4 und bei 109,7° 59,26 Teile Chlorkalium, dagegen bei 15° 35,9 und bei 109,7° 40,35 Teile Chlornatrium.

Erkl. 124. In gleicher Weise, wie das Kaliumchlorid reagieren alle Alkalisalze der verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren mit Silbernitrat unter Bildung von in Säuren unlöslichem Halogensilber.

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 116.
[2]) „ die Antwort der Frage 335 Bd. I.

löslich und besitzt das spezif. Gewicht 1,84. Bei 738° schmilzt es und verflüchtigt sich in starker Glühhitze. Charakteristisch für dasselbe ist ferner sein Verhalten in wässeriger Lösung gegen Silbernitrat [1]), mit welchem es sich nach der Gleichung:

$$KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$$

Chlor-kalium	Silbernitrat	Chlor-silber	Kaliumnitrat

zu löslichem Kaliumnitrat und Chlorsilber umsetzt; letzteres fällt, da es in Wasser unlöslich ist, aus und zwar als weisser sog. „käsiger" Niederschlag.

Es bildet ein wichtiges Ausgangsprodukt bei der technischen Darstellung verschiedener Kaliumsalze wie des kohlensauren [2]), chromsauren Kaliums, des Alauns, vor allem aber bei der Umwandlung des Natriumnitrats in Kalisalpeter [3]) [„Conversionssalpeter"]. Auch in der Tierheilkunde fand es früher häufig Anwendung, und mit Salpeter und Salmiak gemengt bildet es eine geschätzte Kältemischung zum Abkühlen [4]). In grosser Menge findet das Chlorkalium schliesslich noch Verwertung als Düngemittel.

[1]) Siehe Erkl. 122.
[2]) „ „ 123.
[3]) „ „ 124.
[4]) „ „ 669 Seite 221 Bd. I.

b). Ueber das Bromkalium oder Kaliumbromid im allgemeinen.

Formel = KBr. Molekulargewicht = 119.

Frage 50. Was ist von der Darstellung, den Eigenschaften und der Verwendung des Bromkaliums bemerkenswert?

Erkl. 125. In der Natur kommt das Bromkalium in grösseren Mengen nicht vor; es findet sich im Meerwasser und in einigen Soolwässern, z. B. denen von Kreuznach.

Erkl. 126. Behufs Darstellung des Bromkaliums aus Calciumbromid geht man von der billigen Kalkmilch, dem Calciumhydrate $Ca(OH)_2$, aus und neutralisiert dessen Lösung mit Bromwasserstoffsäure. Diese gewinnt[1]) man auf leichte Weise durch Zufliessenlassen von Brom zu mit wenig Wasser übergossenem, amorphem Phosphor, entsprechend den Gleichungen:

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$

Phosphor, Brom, Phosphortribromür

$$2PBr_3 + 6H_2O = 6HBr + 2H_3PO_3$$

Phosphortribromür, Wasser, Bromwasserstoff, Phosphorige Säure

Der als Gas entweichende Bromwasserstoff wird in einen zum Teil mit Wasser gefüllten Kolben geleitet, welches das Gas rasch absorbiert. Die so gebildete, wässerige Lösung von Bromwasserstoff dient alsdann zum Neutralisieren der Kalkmilch, wobei Calciumbromid = $CaBr_2$ erhalten wird:

$$Ca(OH)_2 + 2HBr = CaBr_2 + 2H_2O$$

Calciumhydroxyd (Kalkmilch), Bromwasserstoff, Calciumbromid, Wasser

Erkl. 127. Bei der Darstellung von Bromkalium aus Eisenbromür und saurem kohlensaurem Kalium kann man, wie folgt, verfahren: Man übergiesst 56 Teile Eisenfeile mit Wasser und fügt allmählich 160 Teile Brom zu. Alsdann erwärmt man die Flüssigkeit unter Zusatz von noch 4 Teilen überschüssigem Eisen und filtriert. Man erhält so eine Lösung von Eisenbromür:

$$2Fe + 2Br_2 = 2FeBr_2$$

Eisen, Brom, Eisenbromür

Setzt man nun dem Filtrate solange saures kohlensaures Kalium zu, bis das erstere schwach alkalisch reagiert, so scheidet sich kohlensaures Eisenoxydul unter Entwickelung von Kohlendioxyd aus, und Bromkalium ist in Lösung. Kocht man die Flüssigkeit einige Zeit, so oxydiert sich das kohlensaure Eisenoxydul unter weiterer Kohlendioxydentbindung zu völlig unlöslichem Eisenoxyduloxyd:

[1]) Siehe Bd. I Seite 412 Experiment 216 und die Erkl. 1111 und 1112.

Antwort. Bromkalium oder Kaliumbromid = KBr kann unter anderem dargestellt werden[1]):

1). durch direkte Vereinigung von Kalium mit Brom; die Verbindung beider Elemente findet dann unter heftiger Feuererscheinung statt:

$$K_2 + Br_2 = 2KBr$$

Kalium, Brom, Bromkalium

2). durch Auflösen von Brom in heisser Kalilauge und Eindampfen der so erhaltenen Lösung, wobei sich entsprechend der Gleichung:

$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Brom, Kaliumbromid, Kaliumbromat, Wasser

neben Bromkalium noch bromsaures Kalium = Kaliumbromat bildet, welches durch Glühen des erhaltenen Salzgemisches mit Kohlenpulver nach der Gleichung:

$$KBrO_3 + 3C = KBr + 3CO$$

Kaliumbromat, Kohlenstoff, Bromkalium, Kohlenoxyd

unter Entweichen von Kohlenoxydgas ebenfalls in Bromkalium übergeführt wird.

3). aus Calciumbromid[2]) und Pottasche nach der Gleichung:

$$CaBr_2 + K_2CO_3 = 2KBr + CaCO_3$$

Calciumbromid, Kaliumkarbonat, Kaliumbromid, Calciumkarbonat

4). durch Zersetzung von Eisenbromür mit saurem kohlensaurem Kalium und Eindampfen des Filtrats[3]):

$$FeBr_2 + 2KHCO_3 = 2KBr + FeCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Eisenbromür, Saures kohlensaures Kalium, Bromkalium, Kohlensaures Eisenoxydul, Kohlendioxyd, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 125.
[2]) „ „ 126.
[3]) „ „ 127.

$$6FeCO_3 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 6CO_2,$$
Kohlensaures Eisenoxydul — Sauerstoff — Eisenoxyduloxyd — Kohlendioxyd

welches durch Filtration vollkommen beseitigt werden kann. Beim allmählichen Verdampfen des Filtrates scheidet sich dann das Bromkalium in Kristallen aus.

Erkl. 128. 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur (15°) ca. 60 Teile Bromkalium.

Erkl. 129. Das Bromkalium wird auch noch „Kaliumhydrobromid" und „hydrobromsaures oder bromwasserstoffsaures Kalium" genannt. Von fremden Namen sind die folgenden gebräuchlich: lateinisch = Kalium bromatum, Kalium hydrobromicum, Brometum kalicum; englisch = Bromide of Potassium; französisch = Bromûre de potassium.

Erkl. 130. Noch heute findet das Bromkalium in der Medizin vielfache Anwendung, namentlich als Beruhigungsmittel für Nervenleidende. Es ist aber wohl zu beachten, dass dieses Salz nach längerem Gebrauche schädliche Wirkungen äussert.

Das Bromkalium kristallisiert in Würfeln vom spezifischen Gewicht 2,4, löst sich leicht in Wasser [1]), schwer in Alkohol, schmeckt scharf salzig, schmilzt bei 699° C. und verdampft bei höherer Temperatur. Aus seinen wässerigen Lösungen fällt Silbernitrat, gelblichweisses Bromsilber [2]):

$$KBr + AgNO_3 = AgBr + KNO_3$$
Bromkalium — Silbernitrat — Bromsilber — Kaliumnitrat

Chlor, nicht aber Salpetrigsäure, vermag aus Bromkalilösung das Brom zu verdrängen unter Ueberführung des Kaliumbromids in Kaliumchlorid, entsprechend der Gleichung:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$
Kaliumbromid — Chlor — Kaliumchlorid — Brom

Wird Bromkalium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich freies Brom [3]).

Das Bromkalium [4]), welches sich in geringen Mengen im Meerwasser, in den Salzsoolen und einigen Mineralquellen findet [5]), wird hauptsächlich in der Medizin [6]) sowie auch in der Photographie verwandt.

[1]) Siehe Erkl. 128.
[2]) „ „ 124.
[3]) „ Bd. I Antw. der Frage 343 u. 344.
[4]) „ Erkl. 129.
[5]) „ Bd. I Antw. der Frage 342.
[6]) „ Erkl. 130.

---

c). Ueber das Jodkalium oder Kaliumjodid im allgemeinen.

Formel = KJ. Molekulargewicht = 166.

Frage 51. Auf welche Weise gewinnt man Jodkalium, was für Eigenschaften besitzt und welche Anwendung findet dasselbe?

Erkl. 131. Das Jodkalium findet sich in kleinen Mengen im Meerwasser, in verschiedenen Mineralquellen und bildet einen wesentlichen Bestandteil der bei der Verarbeitung der Meerpflanzen auf Jod erhaltenen Asche, der sog. Varec oder Kelp [1]).

[1]) Siehe Bd. I Antwort der Frage 351 u. s. w.

Antwort. Das Jodkalium (KJ) wird im allgemeinen, wie das Bromkalium, dargestellt [1]):

So wird es erhalten:

1). wenn Jodwasserstoffsäure mit saurem kohlensaurem (oder mit einfach kohlensaurem) Kalium neutralisiert wird:

[1]) Siehe Erkl. 131.

$$HJ + KHCO_3 = KJ + CO_2 + H_2O$$

Jodwasserstoff	Kaliumbikarbonat	Jodkalium	Kohlendioxyd	Wasser

2). wenn in Kaliumhydroxydlösung Jod gelöst nnd dann die durch Abdampfen erzielte Salzmasse mit gepulverter Kohle geglüht wird:

$$3J_2 + 6KOH = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$$

Jod	Kaliumhydroxyd	Jodkalium	Jodsaures Kalium	Wasser

$$KJO_3 + 3C = KJ + 3CO$$

Jodsaures Kalium	Kohlenstoff	Jodkalium	Kohlenoxyd

3). wenn durch Zusammenbringen von Eisen, Wasser[1]) und Jod Eisenjodür gebildet, letzteres durch Versetzen des Filtrats mit Jod in Eisenjodürjodid übergeführt und dieses hierauf in eine siedende Lösung von saurem kohlensaurem Kalium gegossen wird[2]). Es scheidet sich dann unter Entweichen von Kohlendioxyd Eisenhydroxyduloxyd aus, und Jodkalium ist in Lösung:

$$J_2 + Fe = FeJ_2$$

Jod	Eisen	Eisenjodür
2.127 T.	56 T.	310 T.

$$3FeJ_2 + J_2 = Fe_3J_8$$

Eisenjodür	Jod	Eisenjodürjodid
3.310 T.	2.127 T.	1184 T.

$$Fe_3J_8 + 8KHCO_3 = 8KJ + F_3(OH)_8 + 8CO_2$$

Eisenjodürjodid	Saures kohlensaures Kalium	Jodkalium	Eisenhydroxyduloxyd	Kohlendioxyd
1184 T.	8.100 T.	8.166 T.	304 T.	8.44 T.

4). Trägt man Jod in eine Barymhydratlösung, so entstehen Jodbaryum und jodsaures Baryum. Leitet man hierauf Schwefelwasserstoffgas in diese Lösung, so wird von demselben das jodsaure Baryum unter Abscheidung von Schwefel zu Jodbaryum reduziert. Wenn dann die filtrierte Jodbaryumlösung mit schwefelsaurem Kalium gekocht wird, so scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und Jodkalium ist in Lösung:

[1]) Siehe Erkl. 132.
[2]) „ „ 133.

Erkl. 132. Jod verbindet sich mit Eisen äusserst stürmisch und unter grosser Wärmeentwicklung; aus diesem Grunde bringt man zweckmässig beide Substanzen unter Wasser zusammen, um so einer allzu grossen Temperaturerhöhung vorzubeugen[1]).

Erkl. 133. Das Jodkalium kann man auch rationell in folgender Weise aus Eisenjodürjodid gewinnen:

Man versetzt die Eisenjodürjodidlösung mit Calciumhydroxyd (Kalkmilch). Es bildet sich dann leichtlösliches Jodcalcium, und Eisenhydroxyduloxyd scheidet sich aus:

$$Fe_3J_8 + 4Ca(OH)_2 = 4CaJ_2 + Fe_3(OH)_8$$

Eisenjodürjodid	Calciumhydroxyd	Jodcalcium	Eisenhydroxyduloxyd

Hierauf fällt man das überschüssige Calciumhydroxyd aus, indem man dasselbe durch Einleiten von Kohlendioxydgas in die Flüssigkeit in unlösliches Calciumkarbonat überführt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Calciumhydroxyd	Kohlendioxyd	Kohlensaures Calcium	Wasser

Fügt man dann zu der abfiltrierten Lösung von Jodcalcium eine solche von schwefelsaurem Kalium, so scheidet sich schwefelsaures Calcium aus und Jodkalium befindet sich in Lösung:

$$CaJ_2 + K_2SO_4 = CaSO_4 + 2KJ$$

Jodcalcium	Schwefelsaures Kalium	Schwefelsaures Calcium	Jodkalium

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 1058.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

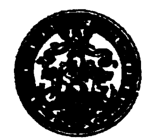
der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

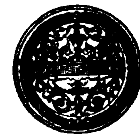
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

714. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 695. — Seite 49—64.



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung



— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.**
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 695. — Seite 49—64.

Inhalt:

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die **gehabten Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

$$6\,Ba(OH)_2 + 6\,J_2 = 5\,BaJ_2 + Ba(JO_3)_2 + 6\,H_2O$$

Barymhydroxyd — Jod — Jodbaryum — Jodsaures Baryum — Wasser

$$Ba(JO_3)_2 + 6\,H_2S = BaJ_2 + 3\,S_2 + 6\,H_2O$$

Jodsaures Baryum — Schwefelwasserstoff — Jodbaryum — Schwefel — Wasser

$$BaJ_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,KJ$$

Jodbaryum — Schwefelsaures Kalium — Schwefelsaures Baryum — Jodkalium

Das Jodkalium [1]) bildet weisse, grosse Würfel [2]), besitzt das spezifische Gewicht 3,06, schmeckt scharf salzig und ist in Wasser leicht [3]), in Alkohol ziemlich schwer löslich. Es schmilzt bei 639° und verdampft bei weiterem Erhitzen. Von Chlor, salpetriger Säure, konzentrierter Schwefelsäure, sowie von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure beim Erhitzen [4]) wird das Jodkalium unter Freiwerden von Jod zersetzt:

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$$

Jodkalium — Chlor — Chlorkalium — Jod

$$2\,KJ + 4\,HNO_2 = 2\,KNO_2 + J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O$$

Jodkalium — Salpetrige Säure — Salpetrigsaures Kalium — Jod — Stickstoffdioxyd — Wasser

$$2\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + J_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

Jodkalium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Kalium — Jod — Schwefeldioxyd — Wasser

In einer wässerigen Lösung von Jodkalium erzeugt Silbernitrat einen gelblichen, käsigen, in Ammoniak unlöslichen, essigsaures Blei einen gelben und Quecksilberchlorid einen scharlachroten Niederschlag:

[1]) Siehe Erkl. 134.
[2]) „ „ 135.
[3]) „ „ 136.
[4]) „ Bd. I Antw. der Frage 355.

Erkl. 134. Ausser dem Jodkalium existiert noch ein Trijodkalium $= KJ_3$, welches gewonnen wird, wenn man Jod bis zur Sättigung in Jodkaliumlösung auflöst und diese braune Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt. Hierbei kristallisiert das Trijodid in schwarzen, langen, glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung KJ_3 aus. An der Luft zerfliesst dasselbe leicht und beim Erhitzen über 100° zerfällt es in Jodkalium und freies Jod:

$$KJ_3 = KJ + J_2$$

Trijodkalium — Jodkalium — Jod

Erkl. 135. Aus schwach jodhaltigen Lösungen scheidet sich Jodkalium in Oktaëdern aus.

Erkl. 136. Von 100 Teilen Wasser werden nach *Mulder* gelöst:

bei 10°	= 136,1	Teile Jodkalium
„ 20	= 144,2	„ „
„ 40	= 160,0	„ „
„ 60	= 176,0	„ „
„ 80	= 190,0	„ „
„ 100	= 209,0	„ „

Nach *Gerardin* lösen bei 0° bis 18° 100 Teile Weingeist vom

spezif. Gewicht	Jodkalium
0,9904	= 130,5 Teile
0,9726	= 100,1 „
0,9528	= 76,9 „
0,9088	= 48,2 „
0,8322	= 6,2 „

Erkl. 137. Das Jodkalium oder Kaliumjodid (KJ) wird auch noch: „Jodwasserstoffsaures Kali“ und „hydrojodsaures Kalium“ genannt. — Von fremden Namen sind zu erwähnen: lateinisch = Kalium jodatum, Kalium hydrojodicum; englisch = Jodide of potassium; französisch = Jodure de potassium und Jodure de potassique; italienisch = Idriodato di potassia; russisch = Jodistoi Kali.

Erkl. 138. In der Medizin findet das Jodkalium bei den verschiedensten Hautkrankheiten vielfache Anwendung.

Der Gebrauch von Jodkalium für photographische Zwecke beruht kurz darauf, dass das Silbernitrat, mit welchem eine Collodiumschicht oder Albuminpapier getränkt ist, von Jodkaliumlösung in äusserst lichtempfindliches Silberjodat übergeführt wird. Das Silberjodat wird dann, soweit als das Sonnenlicht oder andere chemisch wirksame Strahlen dasselbe treffen, teilweise modifiziert und violett bis schwarz gefärbt. In dieser Form besitzt das (veränderte) Silberjodat auch noch die Eigenschaft, fein zerteiltes, metallisches Silber, welches durch Einwirkung von Eisenvitriol, Tannin etc. auf unzersetzt gebliebenes Silberjodat ausgeschieden wird, anzuziehen und festzuhalten (fixieren).

$$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3$$

Jodkalium, Silbernitrat (Salpetersaures Silber), Jodsilber, Salpetersaures Kalium

$$2KJ + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbJ_2 + 2KC_2H_3O_2$$

Jodkalium, Essigsaures Blei, Jodblei, Essigsaures Kalium

$$2KJ + HgCl_2 = HgJ_2 + 2KCl$$

Jodkalium, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Chlorkalium

Das Jodkalium [1]) wird hauptsächlich in der Medizin und Photographie [2]) benutzt.

[1]) Siehe Erkl. 137.
[2]) „ „ 138.

d). Ueber das Fluorkalium oder Kaliumfluorid im allgemeinen.

Formel = KFl. Molekulargewicht = 58.

Frage 52. Wie wird Fluorkalium gewonnen, welches sind seine wichtigsten Eigenschaften?

Erkl. 139. Das Fluorkalium (KFl) heisst lateinisch = Kalium fluoratum, Kalium hydrofluoricum; englisch = Fluoride of potassium; französisch = Fluorure de potassium.

Erkl. 140. Die Darstellung von Fluorkalium mittelst wässeriger Fluorwasserstoffsäure muss in Platingefässen vorgenommen werden; auch wässerige Lösungen von Kaliumfluorid greifen Glas an.

Erkl. 141. Das Fluorwasserstofffluorkalium = KFl,HFl bildet sich beim Auflösen von Kaliumfluorid in wässeriger Flusssäure. Dieses saure Fluorid kristallisiert in quadratischen Tafeln, welche beim Erhitzen schmelzen, aber erst bei Rotglut in Fluorkalium und Fluorwasserstoff zerfallen. Es findet Anwendung in der analytischen Chemie und zum Glasätzen.

Erkl. 142. Fluorborkalium oder Borfluorkalium = BFl_3, KFl entsteht unter anderem aus Borfluorwasserstoffsäure mit wässerigen Alkalien nach der Gleichung:

$$HBFl_4 + KOH = KBFl_4 + H_2O$$

Borfluorwasserstoffsäure, Kaliumhydroxyd, Borfluorkalium, Wasser

Antwort. Das Fluorkalium, Kaliumfluorid [1]) oder fluorwasserstoffsaure Kalium entsteht:

1). bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kalium:

$$K_2 + 2HFl = 2KFl + H_2$$

Kalium, Fluorwasserstoffsäure, Fluorkalium, Wasserstoff

und

2). beim Neutralisieren von wässeriger Flusssäure durch Kaliumkarbonat oder Kaliumhydroxyd:

$$2HFl + K_2CO_3 = 2KFl + CO_2 + H_2O$$

Fluorwasserstoffsäure, Kaliumkarbonat, Fluorkalium, Kohlendioxyd, Wasser

$$HFl + KOH = KFl + H_2O$$

Fluorwasserstoff, Kaliumhydroxyd, Fluorkalium, Wasser

Das Kaliumfluorid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekulen Wasser in äusserst zerfliesslichen Würfeln, welche bereits bei 35° ihr Kristallwasser verlieren. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich. Ferner besitzt es die überaus grosse Neigung, sich

[1]) Siehe Erkl. 139.

Erkl. 143. Beim Erhitzen von sog. wasserfreier (glasiger) Borsäure (= Bortrioxyd) mit Fluorkalium bildet sich der Gleichung:

$$B_2O_3 + 2KFl = B_2O_3.2KFl$$

Bortrioxyd Fluorkalium Fluorborsaures Kalium

entsprechend: fluorborsaures Kalium.

Erkl. 144. Das Kieselfluorkalium = K_2SiFl_6 entsteht auf Zusatz von wässeriger Kieselfluorwasserstoffsäure zu Pottaschelösung nach der Gleichung:

$$H_2SiFl_6 + K_2CO_3 = K_2SiFl_6 + CO_2 + H_2O$$

Kieselfluorwasserstoffsäure Kaliumkarbonat (Pottasche) Kieselfluorkalium Kohlendioxyd Wasser

mit anderen Fluorverbindungen zu vereinigen[1]). Von derartigen Doppelverbindungen seien:

1). Fluorwasserstofffluorkalium[2]) . . . = KFl, HFl
2). Fluorborkalium[3]) . = BFl_3, KFl
3). Kieselfluorkalium[4]) . = $SiFl_4, 2KFl$

erwähnt.

[1]) Siehe Erkl. 140.
[2]) „ „ 141.
[3]) „ „ 142 und 143.
[4]) „ „ 144.

10). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Kaliumsalze der Halogenoxysäuren.

Frage 53. Welche Kaliumsalze der Halogenoxysäuren sind bekannt?

Antwort. Von den Halogenoxysäuren sind folgende Kaliumsalze dargestellt:

a). Chlorsaure Salze[1]):

1). Unterchlorigsaures Kalium . = $KClO$
2). Chlorigsaures Kalium . . . . = $KClO_2$
3). Chlorsaures Kalium . . . . = $KClO_3$
4). Ueberchlorsaures Kalium . = $KClO_4$

b). Bromsaure Salze[2]):

1). Unterbromigsaures Kalium[3]) = $KBrO$
2). Bromsaures Kalium . . . . . = $KBrO_3$
3). Ueberbromsaures Kalium . = $KBrO_4$

c). Jodsaure Salze[4]):

1). Unterjodigsaures Kalium . . = KJO
2). Jodsaures Kalium . . . . . . = KJO_3
3). Ueberjodsaures Kalium . . . = KJO_4.

[1]) Siehe Erkl. 145.
[2]) „ „ 146.
[3]) „ „ 147.
[4]) „ „ 148.

Erkl. 145. Ueber die Chloroxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 431.

Erkl. 146. Ueber die Bromoxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 450.

Erkl. 147. Ebenso wie eine bromige Säure = $HBrO_2$ nicht existiert, sind auch Salze einer solchen („Bromite“) nicht bekannt.

Erkl. 148. Ueber die Jodoxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 454.

a). Ueber die chlorsauren Kaliumsalze.

1). Ueber das unterchlorigsaure Kalium oder Kaliumhypochlorit im allgemeinen.

Formel = $KClO$? Molekulargewicht = 90,5.

Frage 54. Was ist von dem unterchlorigsauren Kalium bemerkenswert?

Antwort. Das unterchlorigsaure Kalium oder Kaliumhypochlorit[1]) = $KClO$ wird in Lösung erhalten, wenn man Chlor in eine verdünnte, kalte Lösung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat einleitet[2]):

$$2\,KOH + Cl_2 = KClO + KCl + H_2O$$
Kaliumhydroxyd, Chlor, Kaliumhypochlorit, Chlorkalium, Wasser

$$K_2CO_3 + Cl_2 = KClO + KCl + CO_2$$
Kaliumkarbonat, Chlor, Kaliumhypochlorit, Chlorkalium, Kohlendioxyd

und

2). wenn eine Lösung von Chlorkalk (unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium) solange mit einer Auflösung von kohlensaurem Kalium versetzt wird, als ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium entsteht:

$$\underbrace{Ca(ClO)_2 + CaCl_2}_{\text{Chlorkalk}} + 2\,K_2CO_3 = 2\,CaCO_3 + 2\,KClO + 2\,KCl$$
Chlorkalk, Kaliumkarbonat, Calciumkarbonat, Kaliumhypochlorit, Kaliumchlorid

Das unterchlorigsaure Kalium konnte bis jetzt aus seiner Lösung noch nicht isoliert werden, indem es beim Eindampfen derselben in Chlorkalium und chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) zerfällt:

$$3\,KClO = 2\,KCl + KClO_3$$
Kaliumhypochlorit, Kaliumchlorid, Kaliumchlorat

Seine chlorartig riechende Lösung bleicht Pflanzenfarben und wirkt oxydierend auf Metalle. Verdünnte Oxysäuren zersetzen dieselbe unter Bildung von unterchloriger

Erkl. 149. Das unterchlorigsaure Kalium wird hie und da auch noch „Chlorkali" genannt. In fremden Sprachen führt es hauptsächlich folgende Namen: lateinisch = Kalium hypochlorosum, englisch = hypochlorite of potash, französisch = hypochlorite de potasse.

Erkl. 150. Die bei der Einwirkung von Chlor auf kalte Kalilauge erhaltene Flüssigkeit, welche von *Berthollet* zuerst dargestellt worden ist, findet besonders in der Bleicherei vielfache Anwendung und kommt in den Handel als „Eau de Javelle" (von dem franz. eau = Wasser und Javelle, einer dicht bei Paris gelegenen Stadt, in welcher diese Bleichflüssigkeit zuerst gewonnen wurde, also = Javeller Wasser). Weil sich aus derselben durch Destillieren unterchlorige Säure gewinnen lässt und die Mengen an letzterer nicht konstant sind, sondern um so grösser werden, je länger Chlor eingeleitet worden ist, haben verschiedene Chemiker die Ansicht ausgesprochen, dass in ihr überhaupt nicht unterchlorigsaures Salz, sondern freie unterchlorige Säure enthalten sei; nach denselben verläuft die Einwirkung von Chlor in der Weise, dass Kaliumhydroxyd und Chlor unter Bildung von Chlormonoxyd nach der Gleichung:

$$2\,KOH + 2\,Cl_2 = 2\,KCl + Cl_2O + H_2O$$
Kaliumhydroxyd, Chlor, Chlorkalium, Chlormonoxyd, Wasser

reagieren, während die Einwirkung von Chlor auf Kaliumkarbonat nach den beiden Gleichungen:

$$2\,K_2CO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O = 2\,KCl + Cl_2O + 2\,KHCO_3$$
Kaliumkarbonat, Chlor, Wasser, Chlorkalium, Chlormonoxyd, Saures kohlensaures Kalium

$$KHCO_3 + Cl_2 = KCl + HClO + CO_2$$
Saures kohlensaures Kalium, Chlor, Chlorkalium, Unterchlorige Säure, Kohlendioxyd

verläuft, so dass auch hier freie chlorige Säure bezw. freies Chlormonoxyd entsteht.

[1]) Siehe Erkl. 149.
[2]) „ „ 150 und Bd. I Seite 433 über die „unterchlorige Säure".

Säure, und verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor:

$$2\,KClO + H_2SO_4 = 2\,HClO + K_2SO_4$$

Kaliumhypochlorit, Schwefelsäure, Unterchlorige Säure, Schwefelsaures Kalium

$$KClO + 2\,HCl = KCl + Cl_2 + H_2O$$

Kaliumhypochlorit, Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, Chlor, Wasser

Das Kaliumhypochlorit findet als Eau de Javelle, besonders in der Färberei und Bleicherei [1]), vielfache Anwendung.

[1]) Siehe Erkl. 151.

Erkl. 151. Die Anwendbarkeit des Eau de Javelle als Bleichflüssigkeit bezw. Fleckwasser beruht auf seinem Gehalte an Kaliumhypochlorit. Dieses wird nämlich von Säuren unter Freiwerden von Chlor nach der Gleichung:

$$KOCl + 2\,HCl = KCl + H_2O + Cl_2$$

Kaliumchlorit, Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, Wasser, Chlor

in Kaliumchlorid verwandelt, und das hierbei im statu nascendi auftretende Chlor besitzt in hohem Masse die charakteristischen Eigenschaften, vor allem zerstörend auf Farbstoffe, sowie Riech- und Ansteckungsstoffe, wie bereits angegeben, zu wirken (siehe Bd. I Seite 359).

2). Ueber das chlorigsaure Kalium oder Kaliumchlorit im allgemeinen.

Formel = $KClO_2$. Molekulargewicht = 106,5.

Frage 55. Was ist von dem Kaliumchlorit erwähnenswert?

Antwort. Das Kaliumchlorit [1]) oder chlorigsaure Kalium ($KClO_2$) wird aus Chlorigsäure [2]) durch Neutralisation mittels Kalilauge erhalten:

$$HClO_2 + KOH = KClO_2 + H_2O$$

Chlorige Säure, Kaliumhydroxyd, Kaliumchlorit, Wasser

Dasselbe hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösungen als zerfliessliches Salz, welches indessen bereits bei 160° in chlorsaures Kalium, Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt:

$$4\,KClO_2 = 2\,KClO_3 + 2\,KCl + O_2$$

Kaliumchlorit, Kaliumchlorat, Chlorkalium, Sauerstoff

Es wirkt ebenfalls bleichend auf Pflanzenfarbstoffe, hat aber nur wissenschaftliche Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 152.
[2]) „ Bd. I Seite 433, über die chlorige Säure.

Erkl. 152. Das Kaliumchlorit oder chlorigsaure Kalium wird lateinisch = Kalium chlorosum, englisch = Chlorite of potash und französisch = Chlorite de potasse genannt.

3). Ueber das chlorsaure Kalium oder Kaliumchlorat im allgemeinen.

Formel = $KClO_3$. Molekulargewicht = 122,5.

Frage 56. Was ist von der Darstellung, den Eigenschaften und der Verwertung des Kaliumchlorats im allgemeinen hervorzuheben?

Erkl. 153. Das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium wird unter anderem auch „chlorsaures Kaliumoxyd", „überoxydiertes, salzsaures Kalium" und „Bertholletsches Salz" genannt. Von fremden Namen sind zu erwähnen: lateinisch = Kalium chloricum, Kali chlorinicum, Kali oxymuriaticum, Kali muriaticum oxygenatum; englisch = Chlorate of potash; französisch = Chlorate de potasse, Sal de Berthollet etc.

Erkl. 154. Bei der Darstellung des chlorsauren Kalis aus Pottasche oder Aetzkali kristallisiert das Kaliumchlorat wegen seiner Unlöslichkeit aus, während in der Mutterlauge das zweite Reaktionsprodukt, das Chlorkalium, gelöst bleibt.

Erkl. 155. Technisch wird heute das Kaliumchlorat durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch und Zersetzung des hierbei entstandenen chlorsauren Calciums mittelst Kaliumchlorids gewonnen: In einem Wasser- oder Chlorcalciumbade steht eine Reihe thönerner Chlorentwickler, welche mit Braunstein und Salzsäure beschickt werden. Das beim Erwärmen in denselben entwickelte Chlor wird durch bleierne Ableitungsröhren, welche sich zu einem gemeinschaftlichen Rohre vereinigen, in ein mittelst Wasser gekühltes Bleigefäss geleitet und hierin von Wasser und sonstigen mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen befreit. Hierauf gelangt dasselbe abermals durch ein Bleirohr in das mit Blei ausgefütterte und einem Rührwerk versehene Absorptionsgefäss, welches oben ein Ableitungsrohr für die entweichenden, nicht absorbierten Gase und unten ein solches zum Ablassen des flüssigen Inhaltes trägt. Jenes Absorptionsgefäss wird entweder direkt mit Kalkmilch von ca. 60—70° beschickt oder letztere wird erst im Absorptionsgefässe mittelst eingeblasenen Wasserdampfes auf diese Temperatur erwärmt. Durch die bei der Reaktion stattfindende Wärmeentwickelung steigt alsdann die Temperatur fast bis zum Siedepunkt. Wenn die Chlorabsorption beendet ist, lässt man die stets rosenrot gefärbte Flüssigkeit in ein mit Blei ausgekleidetes Gefäss ab und hierin sich absetzen. Die klare, überstehende Flüssigkeit wird alsdann in Bleipfannen auf 25—30° B. (bis auf ein spezif. Gewicht von 1,21—1,26) eingedampft und so der dem Calciumchlorat beigemengte Chlorkalk, welcher in geringen Mengen stets nebenher entsteht, entsprechend nachstehender Gleichung ebenfalls in Calciumchlorat übergeführt:

Antwort. Das chlorsaure Kalium [1], welches von grosser Wichtigkeit ist und dessen Gewinnung einen wesentlichen Zweig der chemischen Technik bildet, wurde früher ausschliesslich dargestellt:

1). durch Einleiten von Chlor in eine konzentrierte, heisse Lösung von Kaliumkarbonat oder Kaliumhydroxyd [2]:

$$3\,K_2CO_3 + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,CO_2$$

Kaliumkarbonat, Chlor, Kaliumchlorat, Kaliumchlorid, Kohlendioxyd

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

Kaliumhydrat, Chlor, Kaliumchlorat, Kaliumchlorid, Wasser

Jetzt stellt man dasselbe im grossen dar:

2). durch Einwirkung von Chlor auf erhitzte Kalkhydratlösung (Kalkmilch) und Ueberführung des hierbei entstehenden Calciumchlorats mittels Kaliumchlorids in Kaliumchlorat [3]:

$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6\,H_2O$$

Calciumhydroxyd (Kalkmilch), Chlor, Chlorcalcium, Calciumchlorat, Wasser

$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3 + CaCl_2$$

Calciumchlorat, Chlorkalium, Kaliumchlorat, Chlorcalcium

Das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium ($KClO_3$) kristallisiert aus heissen, wässerigen Lösungen in glänzenden, monoklinen, farblosen Tafeln oder Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind: 100 Teile lösen bei 15° 6 Teile, bei 50° 19 Teile und bei 100° 60 Teile des Salzes. Es besitzt einen kühlenden,

---

[1]) Siehe Erkl. 153.
[2]) „ „ 154 und Bd. I Erkl 1214.
[3]) „ „ 155.

$$Ca(ClO)_2 + 2O_2 = Ca(ClO_3)_2$$

Calciumchlorit (Chlorkalk) — Sauerstoff aus der Luft — Calciumchlorat

Zu der so erhaltenen, konzentrierten, heissen Lauge wird schliesslich so viel heisse Chlorkaliumlösung hinzugesetzt, dass auf 3 Teile des ursprünglich angewendeten Kalkes 1 Teil Chlorkali kommt, und dann das Gemisch bis zur beginnenden Kristallisation verdampft. Das nun sich ausscheidende, chlorsaure Kalium ist ein ziemlich reines Produkt.

Erkl. 156. Ueber die Gewinnung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium vgl dieses Lehrbuch Bd. I Seite 27. Auch zur Darstellung von Chlor kann es benutzt werden; beim Erwärmen des Kaliumchlorats mit Salzsäure findet nämlich folgende Umsetzung statt:

$$KClO_3 + 6HCl = 3Cl_2 + KCl + 3H_2O$$

Kaliumchlorat — Salzsäure — Chlor — Chlorkalium — Wasser

Doch wendet man vorteilhafter an Stelle des Chlorats das Kaliumbichromat = $K_2Cr_2O_7$ an.

Erkl. 157. Die sog. Buntfeuer oder Feuerwerkssätze enthalten sämtlich Kaliumchlorat, ausserdem Schwefel und solche Salze, welche der Flamme charakteristische Färbungen verleihen. So besteht z. B. ein sehr beliebtes „Rotfeuer“ aus einem Gemische von 6 Gewichtsteilen Kaliumchlorat, 13 Teilen Schwefel und 40 Teilen scharf getrocknetem Strontiumnitrat; ein „Grünfeuer“ aus 6 T. Kaliumchlorat, 12 T. Baryumnitrat und 4 T. Schwefel; ein „Blaufeuer“ aus 6 T. Kaliumchlorat, 8 T. schwefelsaurem Kupferoxydammon und 1 T. Schellack; ein „Violettfeuer“ aus 9 T. Kaliumchlorat, 6 T. Schwefel, 1 T. Bergblau (basisch kohlensaures Kupfer), 4 T. Strontiumnitrat und 1 T. Calomel; „Gelbfeuer“ aus 61 T. Kaliumchlorat, 23 T. entwässertem, kohlensaurem Natrium und 16 T. Schwefel. Bei der Darstellung solcher Buntfeuer, wie überhaupt beim Arbeiten mit chlorsaurem Kali, ist die grösste Vorsicht zu beobachten, da infolge der leichten Sauerstoffabgabe dieser Verbindung, namentlich bei Gegenwart leicht oxydierbarer Substanzen, selbst Staub etc., äusserst heftige Explosionen eintreten können, besonders wenn ein derartiges Gemisch einem Druck oder Stoss ausgesetzt wird.

Erkl. 158. Bisher diente zum Füllen der Zündhütchen eine aus Knallquecksilber, Salpeter, Schwefel und Mehl bereitete Teigmasse. In neuester Zeit ist als Ersatz für obige Quecksilberverbindung, dessen Darstellung die Gesundheit der Arbeiter in hohem Grade gefährdet, ein Gemenge von Kaliumchlorat und pikrinsaurem Blei in Vorschlag gebracht. Die zur Zeit der französischen Revolution in Frankreich angestellten Versuche, in dem Schiesspulver das Kaliumnitrat durch Kaliumchlorat zu verdrängen, haben zwar zur Gewinnung eines hinsichtlich

herben Geschmack, schmilzt bei 359° und verliert beim weiteren Erhitzen einen Teil seines Sauerstoffs, wobei es zunächst nach der Gleichung:

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

Kaliumchlorat — Kaliumchlorid — Kaliumperchlorat — Sauerstoff

in Chlorkalium und überchlorsaures Kalium zerfällt; beim weiteren Erhitzen wird schliesslich auch letzteres Salz in Chlorkalium unter völliger Sauerstoffabgabe entsprechend der Gleichung:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

Kaliumperchlorat — Kaliumchlorid — Sauerstoff

verwandelt.

Es ist ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel. Mit brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefelantimon, Kohle, Zucker, Schwefel etc. gemischt, explodiert es beim Erhitzen, sowie bei Reibung, Schlag oder Stoss, bei letzteren aber auch schon für sich allein. Es ist daher mit grosser Vorsicht zu handhaben, auch darf es nur für sich allein, in kleinen Mengen und feucht zerrieben, dann nach dem Trocknen ohne Anwendung von Druck, am besten mit hölzernen Gegenständen oder mit den Händen gemischt werden. Von starken Säuren wird das chlorsaure Kalium zersetzt [1].

Das Kaliumchlorat findet, wegen seiner Eigenschaft leicht Sauerstoff abzugeben, eine vielseitige Verwendung. So dient es zur Gewinnung von Sauerstoff [2], als starkes Oxydationsmittel, in der Feuerwerkerei zur Darstellung von sog. bengalischen Flammen oder Buntfeuern [3], von Zündhütchen [4] und Zündspiegeln der Zündnadelgewehre, des weissen Schiesspulvers und gewisser anderer explosiven Gemische, sowie von phosphorfreien Zündhölzchen [5]. Ferner wird das chlorsaure Kalium in der Färberei als oxydierendes Mittel, z. B. zur direkten Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser und in der

---

[1]) Siehe Bd. I Antw. der Frage 427 bis 444.
[2]) „ Erkl. 156.
[3]) „ „ 157.
[4]) „ „ 158.
[5]) „ „ 159.

seiner Wirkung sehr kräftigen Pulvers geführt, doch erwies sich dasselbe dermassen leicht entzündlich, dass an eine Aufbewahrung nicht zu denken war.

Erkl. 159. Kaliumchlorat und Schwefelantimon bilden hauptsächlich die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer, welche beim Reiben an der mit amorphem Phosphor bestrichenen Reibfläche zur Entzündung gelangt.

Farbentechnik zur Gewinnung verschiedener Farbstoffe benutzt. Auch in der Medizin wird dasselbe als Desinfektionsmittel, namentlich zum Gurgeln bei Halsaffektionen und Krankheiten der Mundhöhle häufig angewendet.

4). Ueber das überchlorsaure Kalium oder Kaliumperchlorat im allgemeinen.

Formel = $KClO_4$. Molekulargewicht = 138,5.

Frage 57. Was ist von dem überchlorsauren Kalium zu bemerken?

Antwort. Das überchlorsaure Kalium[1]) oder Kaliumperchlorat = $KClO_4$ wird hauptsächlich durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium gewonnen[2]):

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

Kaliumchlorat Kaliumperchlorat Chlorkalium Sauerstoff

Es bildet kleine, rhombische, wasserfreie Kristalle von 2,54 spezif. Gewicht und schwach kühlendem Geschmack. Dasselbe ist in Wasser sehr wenig löslich, weshalb die Ueberchlorsäure in der Analyse zur Abscheidung des Kaliums aus löslichen Verbindungen benutzt wird[3]). Salzsäure wirkt auf das Kaliumperchlorat nicht ein, während chlorsaures Kalium von derselben unter Chlorentwickelung zerlegt wird[4]). Bei der Destillation des Kaliumperchlorats mit Schwefelsäure entweicht bei etwa 140° C. Ueberchlorsäure[5]). In seinen oxydierenden Wirkungen steht das Kaliumperchlorat dem Kaliumchlorat weit nach[6]); der Sauerstoff des Perchlorats entweicht erst beim Erhitzen desselben auf 400° und scheint demnach fester gebunden zu sein.

---

1) Siehe Erkl. 160.
2) „ „ 161 und Bd. I Erkl. 1218.
3) „ „ 162.
4) „ „ 163.
5) „ Bd. I Antw. der Frage 440.
6) „ Erkl. 164.

Erkl. 160. Das Kaliumperchlorat ($KClO_4$) führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: „Kaliumhydriumperchlorat“, „Kaliumhydriumperchloret“, „überchlorhydrosaures Kali“. In fremden Sprachen wird es hauptsächlich genannt: lateinisch = Kalium hyperchloricum, Kalium hyperchloratum, Kalium perchloratum; englisch = Perchlorate of potash; französisch = Perchlorate de potasse.

Erkl. 161. Eine sehr bequeme Methode der Darstellung von überchlorsaurem Kali ist nach *Boettger* die folgende: Man reibt 2 Teile kristallisiertes, feuchtes Zinnchlorür ($SnCl_2$) und 1 Teil chlorsaures Kalium, beide in zuvor gepulvertem Zustand, in einem Porzellanmörser zusammen. Die Masse erhitzt sich in wenigen Augenblicken, und chlorige Säure und eine grosse Menge Wasserdampf entweichen, während eine gelblichweisse Masse zurückbleibt. Löst man nun die letztere in heissem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten überchlorsaures Kalium in Form glänzender, glimmerartiger Kristalle aus und in der darüberstehenden, milchigen, opalisierenden Flüssigkeit bleibt Zinnoxychlorid gelöst.

Erkl. 162 Es bedarf ein Teil Kaliumperchlorat zur Lösung:

bei 0° = 142,9 Teile Wasser
„ 10 = 88 „ „
„ 50 = 15,5 „ „
„ 100 = 5,04 „ „

Erkl. 163. In der Widerstandsfähigkeit der Perchlorate gegen Salzsäure — im Gegensatz zu den Chloraten — ist uns ein bequemes Mittel gegeben, um in Perchloraten einen Gehalt an Chlorat nachzuweisen Ein beim Behandeln mit Salzsäure auftretender Chlorgeruch deutet sicher auf Anwesenheit von Chlorat im Perchlorat.

Erkl. 164. Wegen seiner weniger energisch wirkenden oxydierenden Eigenschaften wird das überchlorsaure Kalium an Stelle des chlorsauren zuweilen in der Feuerwerkerei verwandt.

b). Ueber die bromsauren Kaliumsalze.

1). Ueber das unterbromigsaure Kalium oder Kaliumhypobromit im allgemeinen.

Formel = KBrO. Molekulargewicht = 135.

Frage 58. Was ist von dem unterbromigsauren Kalium zu erwähnen?

Antwort. Das unterbromigsaure Kalium oder Kaliumhypobromit[1]) ist wie das entsprechende Hypochlorit nicht in fester Form, sondern nur in Lösungen bekannt[2]). Dieselben besitzen die gleichen Eigenschaften wie das Eau de Javelle[3]).

Erkl. 165. Man gewinnt die Hypobromite durch Vermischen von kalter, wässeriger Kaliumhydroxydlösung mit Brom oder Bromwasser, wobei sich nach der Gleichung:

$$2KOH + Br_2 = KBrO + KBr + H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Brom, Unterbromigsaures Kalium, Bromkalium, Wasser

unterbromigsaures Kalium, Bromkalium und Wasser bilden.

[1]) Siehe Erkl. 165.
[2]) „ Bd. I Antw. der Frage 446.
[3]) „ Erkl. 150.

2). Ueber das bromsaure Kalium oder Kaliumbromat im allgemeinen.

Formel = $KBrO_3$. Molekulargewicht = 167.

Frage 59. Was ist von dem bromsauren Kalium anzuführen?

Antwort. Das bromsaure Kalium oder Kaliumbromat[1]) = $KBrO_3$ entsteht:

1). durch Einwirkung von Brom auf Kalilauge:

$$3Br_2 + 6KOH = KBrO_3 + 5KBr + 3H_2O$$

Brom, Kaliumhydroxyd, Bromsaures Kalium, Bromkalium, Wasser

und auf billigere Weise:

2). durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Bromkalium und Aetzkali[2]):

$$KBr + 6KOH + 3Cl_2 = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

Bromkalium, Kaliumhydroxyd, Chlor, Bromsaures Kalium, Chlorkalium, Wasser

Dasselbe kristallisiert aus Wasser in hexagonalen Tafeln oder Rhomboëdern von würfelähnlichem Aussehen und besitzt dieselben Eigenschaften, welche für das chlorsaure Kalium angegeben sind.

Erkl. 166. Bei der Gewinnung des bromsauren Kaliums durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Bromkalium und Kaliumhydroxyd verlaufen zwei Prozesse. Einerseits wirkt das Chlor auf das Kaliumhydroxyd nach der Gleichung:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Chlor, Chlorkalium, Chlorsaures Kalium, Wasser

unter Bildung von chlorsaurem Kalium, andererseits wird dieses entsprechend der Gleichung:

$$KClO_3 + KBr = KBrO_3 + KCl$$

Chlorsaures Kalium, Bromkalium, Bromsaures Kalium, Chlorkalium

durch das Kaliumbromid in bromsaures Kalium übergeführt.

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 1236.
[2]) „ Erkl. 166.

3). Ueber das überbromsaure Kalium oder Kaliumperbromat im allgemeinen.

Formel = $KBrO_4$. Molekulargewicht = 183.

Frage 60. Was ist von dem überbromsauren Kalium bemerkenswert?

Antwort. Das überbromsaure Kalium oder Kaliumperbromat = $KBrO_4$ scheidet sich aus wässerigen Lösungen der Ueberbromsäure[1]) auf Zusatz von Kaliumhydroxyd als kristallinischer Niederschlag aus. Es gleicht dem Kaliumperchlorat, ist aber in Wasser ein wenig leichter löslich als dieses.

[1]) Siehe Bd. I Antw. der Frage 451.

---

c). Ueber die jodsauren Kaliumsalze.

1). Ueber das unterjodigsaure Kalium oder Kaliumhypojodit im allgemeinen.

Formel = KJO? Molekulargewicht = 182?

Frage 61. Was ist von dem unterjodigsauren Kalium bekannt?

Erkl. 167. Das Kaliumhypojodit ist sehr unbeständig und daher auch noch wenig untersucht[1]). Es hat auch nur rein wissenschaftliche Bedeutung.

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 1242.

Antwort. Das unterjodigsaure Kalium scheint beim Auflösen von Jod in verdünnter, kalter Kaliumlauge vorübergehend zu entstehen[1]). Es besitzt die charakteristische Eigenschaft, sich mit ein oder zwei Molekulen Jodsäure zu vereinigen.

[1]) Siehe Erkl. 167.

---

2). Ueber das jodsaure Kalium oder Kaliumjodat im allgemeinen.

Formel = KJO_3. Molekulargewicht = 214.

Frage 62. Was ist von der Darstellung und den Eigenschaften des jodsauren Kaliums zu erwähnen?

Antwort. Das Kaliumjodat oder jodsaure Kalium = KJO_3 wird erhalten:

1). beim Neutralisieren von Jodsäurelösung mit Pottasche:

$$2HJO_3 + K_2CO_3 = 2KJO_3 + CO_2 + H_2O$$

Jodsäure, Kaliumkarbonat (Pottasche), Jodsaures Kalium, Kohlendioxyd, Wasser

2). wenn man auf in Wasser suspendiertes Jod solange Chlor wirken lässt,

Erkl. 168. In einer Lösung von jodsaurem Kalium erzeugt salpetersaures Silber einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag:

$$KJO_3 + AgNO_3 = AgJO_3 + KNO_3$$
Kaliumjodat Silbernitrat Silberjodat Kaliumnitrat

während Silbernitrat in chlorsaurem Kalium keine Fällung veranlasst.

Erkl. 169. Das jodsaure Kalium geht beim Glühen unter Sauerstoffabgabe in Jodkalium über:

$$2KJO_3 = 2KJ + 3O_2$$
Kaliumjodat Kaliumjodid Sauerstoff

bis eine klare Lösung von Chlorjod entstanden ist und diese mit der berechneten Menge Kaliumchlorat unter Erwärmen zersetzt:

$$J_2 + Cl_2 = 2JCl$$
Jod Chlor Jodchlorür

$$JCl + KClO_3 = KJO_3 + Cl_2$$
Jodchlorür Chlorsaures Kalium Jodsaures Kalium Chlor

Dasselbe bildet in reinem Zustande milchweisse Würfel und ist beim Erhitzen beständiger als das chlorsaure Kalium, mit welchem es im übrigen die allergrösste Aehnlichkeit besitzt [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 168 und 169 und vergl. im I. Bd. Seite 457—460, die Antw. der Frage 457 u. s. w.

3). Ueber das überjodsaure Kalium oder Kaliumperjodat im allgemeinen.

Formel = KJO_4. Molekulargewicht = 230.

Frage 63. Was ist von dem überjodsauren Kalium anzuführen?

Antwort. Das überjodsaure Kalium [1]), Kaliumper- oder -hyperjodat = KJO_4, entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Kalilauge und Kaliumjodat nach der Gleichung [2]):

$$Cl_2 + 2KOH + KJO_3 = KJO_4 + 2KCl + H_2O$$
Chlor Kaliumhydroxyd Jodsaures Kalium Ueberjodsaures Kalium Chlorkalium Wasser

Das überjodsaure Kalium von der Formel = KJO_4 [3]) geht unter Sauerstoffabgabe bei 300° in jodsaures Kalium und bei Glühhitze in Jodkalium über:

$$2KJO_4 = 2KJO_3 + O_2$$
Kaliumperjodat Kaliumjodat Sauerstoff

Es bietet nur ein wissenschaftliches Interesse und findet keine nennenswerte Nutzanwendung.

[1]) Siehe Bd. I Seite 460—463, Antwort der Frage 460 etc.
[2]) Siehe Erkl. 170.
[3]) „ „ 171.

Erkl. 170. Bei der Darstellung des Kaliumperjodats durch Einleiten von Chlorgas in kaliumjodathaltige Kalilauge finden zwei chemische Reaktionen statt:

1). Einwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumhypochlorit:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KOCl + H_2O$$
Kaliumhydroxyd Chlor Chlorkalium Kaliumhypochlorit Wasser

2). Umsetzung zwischen Kaliumjodat und unterchlorigsaurem Kalium, wobei Kaliumperjodat nach der Gleichung:

$$KJO_3 + KOCl = KJO_4 + KCl$$
Jodsaures Kalium Unterchlorigsaures Kalium Ueberjodsaures Kalium Kaliumchlorid

entsteht.

Erkl. 171. Von dem Kaliumperjodat, welches auch die Bezeichnung „metahyperjodsaures Kalium" führt, leiten sich zwei kristallisierte, wasserhaltige, kompliziertere Verbindungen ab:

1). mesohyperjodsaures Kalium . . . . = $K_3JO_5 + 4H_2O$
2). dimesohyperjodsaures Kalium . . . . = $K_4J_2O_9 + 9H_2O$

Ersteres entsteht beim Vermischen einer konzentrierten, warmen Lösung von überjodsaurem Kalium mit konzentriertem, weingeistigem Kalihydrat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ueberjodsaures Kalium}}{KJO_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Wasser (in Alkohol)}}{3\,H_2O} = \underbrace{K_3JO_5 + 4\,H_2O}_{\text{Mesohyperjodsaures Kalium}}$$

Das letztere bildet sich beim Verdampfen des normalen Salzes mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Ueberjodsaures Kalium}}{2\,KJO_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O} = \underbrace{K_4J_2O_9 + 9\,H_2O}_{\text{Dimesohyperjodsaures Kalium oder Kaliumdiperjodat}}$$

---

11). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel, die sog. Sulfide des Kaliums.

Frage 64. Was ist über die Kaliumschwefelverbindungen im allgemeinen zu erwähnen?

Antwort. Die Elemente Kalium und Schwefel vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Es sind folgende fünf Verbindungen[1]) bekannt, in welchen je 2 Atome Kalium mit 1 bis 5 Atomen Schwefel verbunden sind:

1). Einfach-Schwefelkalium $= K_2S$
2). Zweifach- „ $= K_2S_2$
3). Dreifach- „ $= K_2S_3$
4). Vierfach- „ $= K_2S_4$
5). Fünffach- „ $= K_2S_5$

Diese Kaliumsulfide, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, sind sämtlich in Wasser, die schwefelreicheren aber auch in Weingeist leicht löslich und zwar alle mit gelber bis brauner Farbe, und nur die Verbindung $= K_2S$ farblos.

Die Lösungen der Kaliumsulfide werden durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt und zwar das Sulfid $= K_2S$ ohne Schwefelausscheidung, alle übrigen aber unter Abscheidung so viel freien Schwefels, als in derselben über 1 Atom enthalten ist.

[1]) Siehe die Erkl. 172 und 173.

Erkl. 172. Die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel sind in unreiner Form als sogen. Schwefelleber schon seit *Plinius* bekannt; genauer untersucht sind dieselben indessen zuerst von *Berzelius* und *Vauquelin*.

Erkl. 173. Selen und Tellur scheinen mit dem Kalium die gleiche Verbindungsreihe wie Schwefel zu bilden; indessen sind von den Kaliumseleniden nur das Selenkalium $= K_2Se$ und die der Schwefelleber entsprechende Kaliselenleber, von Tellurverbindungen ist bis jetzt nur eine, das dem Schwefelkalium entsprechende Tellurkalium, dargestellt worden.

---

1). Ueber das Einfach-Schwefelkalium oder Kaliummonosulfid im allgemeinen.

Formel $= K_2S$. Molekulargewicht $= 110$.

Frage 65. Welches sind die wichtigsten Gewinnungsmethoden und Eigenschaften des Kaliummonosulfids?

Antwort. Das Einfach-Schwefelkalium[1]) oder Kaliumsulfid K_2S entsteht unter anderem:

[1]) Siehe Erkl. 174.

Erkl. 174. Im Laboratorium wird eine wässerige Lösung von Kaliumsulfid in der Weise am schnellsten bereitet, dass man eine wässerige Kalihydratlösung zur Hälfte mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und zu dieser Flüssigkeit unter Luftabschluss die andere Hälfte der Kalilösung hinzusetzt. Das durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Kalilösung entstandene Kaliumsulfhydrat setzt sich mit der entsprechenden Kalilösung alsdann im Sinne der Gleichung:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O$$

KSH	KOH	K_2S	H_2O
Kaliumsulfhydrat	Kalihydrat	Kaliumsulfid	Wasser

zu Kaliumsulfid und Wasser um.

Erkl. 175. Wenn man das durch Glühen von 100 Teilen Kaliumsulfat mit 50 Teilen Russ erhaltene Gemenge, welches Schwefelkalium in äusserst fein verteiltem Zustande enthält, an der Luft stehen lässt, so absorbiert dasselbe so energisch Sauerstoff, dass Entzündung der Masse stattfindet (Pyrophor, s. Bd. I Erkl. 496).

Erkl. 176. Beim Verdampfen einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Kaliumsulfid bei niedriger Temperatur bildet sich das gewässerte Kaliumsulfid, welches in zerfliesslichen, vierseitigen Prismen krystallisiert und die Zusammensetzung $K_2S + 5H_2O$ besitzt. Diese Krystalle verlieren im Vakuum oder beim Erhitzen auf 150° 3 Molekule Wasser und beim Glühen im Wasserstoffstrome schliesslich auch die beiden letzten Molekule.

Erkl. 177. Auf der Zersetzung des Kaliumsulfids durch verdünnte Säuren, bei welcher kein Schwefel abgeschieden, dagegen der an seinem Geruche leicht kenntliche Schwefelwasserstoff entwickelt wird, beruht eine Methode, welche zum Nachweis der in Wasser unlöslichen Sulfate dient und in der Weise ausgeführt wird, dass man das betreffende Sulfat z. B. Baryumsulfat mit Pottasche (oder Soda) in der Reduktionsflamme, welche ja Kohleteilchen enthält, glüht. Auf diese Weise wird das Sulfat nach der Gleichung:

$$BaSO_4 + K_2CO_3 + 5C = K_2S + BaO + 6CO$$

$BaSO_4$	K_2CO_3	5 C	K_2S	BaO	6 CO
Baryumsulfat	Kaliumkarbonat	Kohlenstoff	Kaliumsulfid	Baryumoxyd	Kohlenoxyd

in Kalium- bezw. Natriumsulfid verwandelt, welche an ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren (Entwicklung von Schwefelwasserstoff) leicht erkannt werden können.

Erkl. 178. Die Oxydation des Kaliummonosulfids beim Liegen an der Luft nimmt folgenden Verlauf: Aus 2 Molekulen Kaliumsulfid bildet der Sauerstoff der atmosphärischen Luft nach der Gleichung:

1). durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle [1]), wobei ersteres seinen Sauerstoff an Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd abgibt:

$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$$

K_2SO_4	4 C	K_2S	4 CO
Kaliumsulfat	Kohlenstoff	Kaliumsulfid	Kohlenoxyd

2). in wässeriger Lösung, wenn Kaliumsulfhydrat mit Kalilauge behandelt wird, nach der Gleichung:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O$$

KSH	KOH	K_2S	H_2O
Kaliumsulfhydrat	Kalihydrat	Schwefelkalium	Wasser

Das wasserfreie [2]) nach 1). erhaltene Kaliumsulfid oder Kaliumsulfuret $= K_2S$ ist eine hellrote, kristallinische Masse, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich ist, beim Erhitzen sich dunkel färbt und vor dem Glühen zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. In der Glühhitze lässt es sich verdampfen. Weil dasselbe sehr hygroskopisch ist, zerfliesst es an der Luft äusserst schnell, und zwar zu einer bitter schmeckenden, alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung [3]) nach der Gleichung:

$$K_2S + 2HCl = 2KCl + H_2S$$

K_2S	2 HCl	2 KCl	H_2S
Kaliumsulfid	Chlorwasserstoffsäure	Chlorkalium	Schwefelwasserstoff

in das Kalisalz der betreffenden Säure verwandelt. In fein verteiltem Zustande oxydiert es sich sehr rasch, an trockner Luft zuweilen unter Entzündung [4]). Ferner vermag das Kaliumsulfid noch 1—4 Atome Schwefel aufzunehmen und so in die höheren Schwefelstufen überzugehen. Mit den Sulfiden gewisser Metalloide vereinigt es sich zu den Salzen der sogen. Thiosäuren [5]).

Die wässerige Lösung von Kaliumsulfid ist farblos, wenn sie frei von schwefelreicheren Verbindungen ist, reagiert stark

[1]) Siehe Erkl. 175.
[2]) „ „ 176.
[3]) „ „ 177.
[4]) „ „ 178.
[5]) „ „ 179.

$$2K_2S + O = K_2O + K_2S_2$$
Kaliumsulfid, Sauerstoff, Kaliumoxyd, Kaliumdisulfid

ein Molekul Kaliumoxyd und ein Molekul Kaliumdisulfid, welch letzteres unter Aufnahme von 3 weiteren Atomen Sauerstoff in das sog. unterschwefligsaure Kalium übergeführt wird:

$$2K_2S_2 + 3O_2 = 2K_2S_2O_3$$
Kaliumdisulfid, Sauerstoff, Unterschwefligsaures Kalium

Erkl. 179. Mit Arsentrisulfid und -pentasulfid verbindet sich das Kaliumsulfid entsprechend den Gleichungen:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$$
Arsentrisulfid, Kaliumsulfid, Orthothioarsenigsaures Kalium

$$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$$
Arsenpentasulfid, Kaliumsulfid, Orthothioarsensaures Kalium

zu orthothioarsenig-[1]) bezw. orthothioarsensauren[2]) Salzen.

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 1978 (Seite 722).
[2]) „ „ „ 1983 („ 724).

alkalisch und löst, namentlich in der Wärme, leicht Schwefel auf, wobei sie eine dunklere Farbe annimmt. Durch Säuren wird sie ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt und an der Luft absorbiert sie, in gleicher Weise wie das feste Kaliumsulfid, Sauerstoff unter schliesslicher Bildung von hyposchwefligsaurem Kalium:

$$2K_2S + H_2O + 2O_2 = K_2S_2O_3 + 2KOH$$
Kaliumsulfid, Wasser, Sauerstoff, Hyposchwefligsaures Kalium, Kalihydrat

2). Ueber das Zweifach-Schwefelkalium oder Kaliumbisulfid im allgemeinen.

Formel = K_2S_2. Molekulargewicht = 142.

Frage 66. Was ist von dem Kaliumbisulfid hervorzuheben?

Antwort. Das Zweifach-Schwefelkalium, Doppeltschwefelkalium, Kaliumdisulfuret oder Kaliumbisulfid = K_2S_2 entsteht hauptsächlich:

Wenn man an der Luft eine verdünnte alkoholische Lösung von Kaliumsulfid solange[1]) stehen lässt, bis sich dieselbe zu trüben beginnt. Die hierbei stattfindende Oxydation verläuft nach der Gleichung:

$$2K_2S + H_2O + O = K_2S_2 + 2KOH$$
Schwefelkalium, Wasser, Sauerstoff, Kaliumdisulfid, Kaliumhydroxyd

Das Kaliumdisulfid bildet eine orangefarbene, leicht schmelzbare Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Eine solche Lösung wird von Säuren unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt:

$$K_2S_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S + S$$
Kaliumdisulfid, Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, Schwefelwasserstoff, Schwefel

Erkl. 180. Wenn es sich um die Gewinnung von Kaliumbisulfid aus einer alkoholischen Lösung von Kaliummonosulfid handelt, muss man den Zutritt der Luft dann unterbrechen, sobald Trübung eintritt. In diesem Augenblicke ist nämlich alles Kaliumsulfid in Kaliumdisulfid übergeführt, bei weiterem Luftzutritt oxydiert sich letzteres aber zu hyposchwefligsaurem Kali, welches, weil in Alkohol unlöslich, sich ausscheidet und Trübung hervorrufen würde.

[1]) Siehe Erkl. 180.

3). Ueber das Dreifach-Schwefelkalium oder Kaliumtrisulfid im allgemeinen.

Formel = K_2S_3. Molekulargewicht = 174.

Frage 67. Was ist von dem Kaliumtrisulfid bemerkenswert?

Antwort. Das Dreifach-Schwefelkalium oder Kaliumtersulfuret = K_2S_3 entsteht:

1). wenn über schwach glühende Pottasche solange Schwefelkohlenstoffdampf geleitet wird [1]), als Kohlendioxyd entweicht:

$$2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2S_3 + 2C + 3CO_2$$

Kalium-karbonat, Schwefel-kohlenstoff, Kalium-tersulfuret, Kohlenstoff, Kohlendioxyd

2). wenn die Tetraverbindung K_2S_4 auf 800° erhitzt wird [2]), nach der Gleichung:

$$2K_2S_4 = 2K_2S_3 + S_2$$

Kaliumtetrasulfid, Kalium-trisulfid, Schwefel

Das Dreifach-Schwefelkalium [3]) stellt eine im geschmolzenen Zustande schwarze, nach dem Erkalten hellbraune, kristallinische Masse dar, welche in Wasser leicht löslich ist. Durch Säuren wird es unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt:

$$K_2S_3 + 2HCl = 2KCl + H_2S + S_2$$

Kalium-tersulfid, Chlor-wasser-stoffsäure, Chlor-kalium, Schwe-felwasser-stoff, Schwe-fel

[1]) Siehe Erkl. 181.
[2]) „ „ 182.
[3]) „ „ 183.

Erkl. 181. Beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kaliumkarbonat nach der Gleichung:

$$2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2$$

Kalium-karbonat, Schwefel-kohlenstoff, Kaliumsulfo-karbonat, Kohlen-dioxyd

Das Kaliumsulfokarbonat zerfällt aber bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur in Kaliumtrisulfid und Kohle:

$$K_2CS_3 = K_2S_3 + C$$

Kaliumsulfo-karbonat, Kalium-trisulfid, Kohlen-stoff

Erkl. 182. Auch durch Zusammenschmelzen von Kaliummonosulfid mit Schwefel lässt sich das Trisulfid erhalten:

$$K_2S + S_2 = K_2S_3$$

Kalium-sulfid, Schwefel, Kalium-trisulfid

Erkl. 183. Das Dreifachschwefelkalium bildet den Hauptbestandteil der sog. Schwefelleber.

---

4). Ueber das Vierfach-Schwefelkalium oder Kaliumtetrasulfid im allgemeinen.

Formel = K_2S_4. Molekulargewicht = 206.

Frage 68. Was ist von dem Kaliumtetrasulfid zu erwähnen?

Antwort. Das Vierfach-Schwefelkalium, Kaliumquatersulfuret oder Kaliumtetrasulfid = K_2S_4 bildet sich, wenn Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kaliumsulfat bis zur Beendigung der

Erkl. 184. Kaliumtetrasulfid entsteht auch, wenn man über die aus 1 Teil Pottasche und 2 Teilen Schwefel beim Glühen erhaltene Schmelze, welche hauptsächlich aus Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat gemäss der Gleichung:

$$4\,K_2CO_3 + 16\,S = 3\,K_2S_5 + K_2SO_4 + 4\,CO_2$$

Kalium-karbonat, Schwefel, Kaliumpenta-sulfuret, Wasser, Kohlendioxyd

besteht, so lange Schwefelwasserstoff leitet, bis kein Wasser- und kein Schwefeldampf mehr entweicht, bis also alles Kaliumpentasulfuret und Kaliumsulfat nach der Gleichung:

$$3\,K_2S_5 + K_2SO_4 + 4\,H_2S = 4\,K_2S_4 + 4\,H_2O + 4\,S$$

Kaliumpenta-sulfuret, Kalium-sulfat, Schwefel-wasserstoff, Kaliumtetra-sulfuret, Wasser, Schwefel

in Kaliumtetrasulfuret übergeführt ist.

Erkl. 185. Eine wässerige Lösung von Vierfachschwefelkalium lässt sich auch gewinnen, wenn man eine Lösung von Kaliummonosulfid mit einer solchen Menge Schwefel kocht als der für die Entstehung von Tetrasulfid gültigen Gleichung:

$$2\,K_2S + 3\,S_2 = 2\,K_2S_4$$

Kalium-sulfid, Schwefel, Kalium-tetrasulfid

entspricht, d. h. auf 1 Teil Kaliumsulfid etwas weniger als 1 Teil Schwefel anwendet.

Dampft man die hierbei erhaltene Flüssigkeit ein, so kristallisiert zuletzt in dünnen, orangeroten Blättchen das zweifach gewässerte Tetrasulfuret $K_2S_4 + 2\,H_2O$.

Aus einer konzentrierten, wässerigen Tetrasulfidlösung fällt absoluter Alkohol ein bräunliches Oel von der Zusammensetzung:

$$K_2S_4 + 8\,H_2O.$$

Kohlendioxydentwickelung geleitet wird [1]), entsprechend der Gleichung:

$$2\,K_2SO_4 + 3\,CS_2 = 2\,K_2S_4 + 3\,CO_2 + O_2$$

Kalium-sulfat, Schwefel-kohlenstoff, Kaliumtetra-sulfid, Kohlen-dioxyd, Sauerstoff

Das Vierfach-Schwefelkalium ist eine gelb- oder rotbraune, kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, welche vermittelst Säuren unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt wird; bei der Behandlung mit Salzsäure verwandelt es sich nach der Gleichung:

$$K_2S_4 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2S + S_3$$

Kalium-tetra-sulfuret, Chlor-wasserstoff-säure, Chlor-kalium, Schwe-felwasser-stoff, Schwe-fel

in Chlorkalium unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

[1]) Siehe die Erkl. 184 und 185.

5). Ueber das Fünffach-Schwefelkalium oder Kaliumpentasulfid im allgemeinen.

Formel = K_2S_5. Molekulargewicht = 238.

Frage 69. Was ist von dem Kaliumpentasulfid bemerkenswert?

Antwort. Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid, Kaliumquinquies- oder Kaliumpersulfuret = K_2S_5 entsteht immer, wenn man eine niedrigere Schwefelkaliumverbindung mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt und schliesslich den freien Schwefel abdestilliert.

Es ist eine gelbbraune Masse, welche an der Luft leicht Wasser anzieht, sich dabei dunkeler färbt, klebrig wird, zu einer strahlig-kristallinischen Masse erstarrt

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☞ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

715. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 714. — Seite 65—80.

AUG 26 1890





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 714. — Seite 65—80.

Inhalt:

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn.** Vorbereitungsschulen aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

und unter weiterer Aufnahme von Wasser zuletzt zu einer gelbbraunen Lösung zerfliesst, welche alle Eigenschaften der Polysulfuretlösungen [1]) besitzt. Die wässerigen Lösungen von Pentasulfid lösen in der Hitze noch mehr Schwefel, welchen sie jedoch beim Erkalten wieder ausscheiden.

Von Säuren wird das Kaliumpentasulfid im festen Zustande und in Lösungen unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + S_4$$

K_2S_5	$2HCl$	$2KCl$	H_2S	S_4
Kalium-penta-sulfid	Chlor-wasserstoff-säure	Chlor-kalium	Schwe-felwasser-stoff	Schwe-fel

[1]) Siehe Erkl. 186.

Erkl. 186. Um wässerige Lösungen von Kaliumpentasulfid darzustellen, kocht man Kalilauge mit überschüssigem Schwefel, wobei sich nach der Gleichung:

$$6KOH + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

$6KOH$	$12S$	$2K_2S_5$	$K_2S_2O_3$	$3H_2O$
Kalium-hydroxyd	Schwefel	Kalium-pentasulfid	Unterschwefligsaures Kalium	Wasser

Kaliumpentasulfid und unterschwefligsaures Kalium bilden.

12). Ueber die sog. Schwefellebern des Kaliums.

Frage 70. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der Kalischwefellebern hauptsächlich anzuführen?

Antwort. Die verschiedenen Poly- oder Supersulfide des Kaliums bilden zusammen mit thioschwefelsaurem oder schwefelsaurem Kalium wichtige Gemenge, die sog. Kalischwefellebern, welche schon seit alter Zeit bekannt sind.

Solche Schwefellebern werden gewonnen:

1). durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Kalium bei einer 250° nicht übersteigenden Temperatur. Diese beiden Reagentien liefern dann unter Entweichen von Kohlendioxyd [1]) wechselnde Gemische, bestehend aus Kaliumpolysulfid [2]) und thioschwefelsaurem Kalium [3]), entsprechend den folgenden Gleichungen:

a). $$3K_2CO_3 + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$$

$3K_2CO_3$	$8S$	$2K_2S_3$	$K_2S_2O_3$	$3CO_2$
Kalium-karbonat	Schwefel	Kalium-trisulfid	Thioschwe-felsaures Kalium	Kohlendioxyd

[1]) Siehe Erkl. 187.
[2]) „ „ 188.
[3]) „ „ 189.

Erkl. 187. Das beim Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat mit Schwefel entweichende Kohlendioxyd verursacht ein starkes Aufschäumen des Gemisches; aus diesem Grunde müssen zu der Operation grosse Gefässe verwandt werden.

Erkl. 188 Ob Tri-, Tetra- oder Pentasulfid beim Zusammenschmelzen von Pottasche mit Schwefel entsteht, hängt von den zur Reaktion angewandten Substanzmengen ab; nimmt man auf 5 Gewichtsteile Pottasche 3 Teile Schwefel, so entsteht fast ausschliesslich Trisulfid, während bei Anwendung von 5 Teilen Kaliumkarbonat auf 4 Teile Schwefel Tetrasulfid und aus gleichen Teilen beider Reagentien vorwiegend Pentasulfid gebildet wird.

Erkl. 189. Wenn man nach Beendigung der Kohlendioxydentwickelung die aus kohlensaurem Kalium und Schwefel gewonnene Schmelze bis zum Glühen erhitzt, so enthält die Schwefelleber mehr oder weniger grosse Mengen von Kaliumsulfat, weil das Kaliumthiosulfat bei höherer Temperatur nicht beständig ist und nach der Gleichung:

$$4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5$$

$4K_2S_2O_3$	$3K_2SO_4$	K_2S_5
Kalium-thiosulfat	Kalium-sulfat	Kalium-pentasulfid

in Kaliumsulfat und Kaliumpentasulfid zerfällt.

b). $3K_2CO_3 + 10S = 2K_2S_4 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$

Kalium-karbonat | Schwefel | Kalium-tetrasulfid | Thioschwefelsaures Kalium | Kohlendioxyd

c). $3K_2CO_3 + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$

Kalium-karbonat | Schwefel | Kalium-pentasulfid | Thioschwefelsaures Kalium | Kohlendioxyd

2). wenn man 3 Teile Kaliumkarbonat mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Teilen Schwefel unter Zusatz von 1 Teil Wasser in einem eisernen Gefässe unter Umrühren zur Trockne verdampft. Nach der Gleichung:

$$3K_2CO_3 + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$$

Kalium-karbonat | Schwefel | Kalium-trisulfid | Thioschwefelsaures Kalium | Kohlendioxyd

entsteht hierbei vorwiegend Kaliumtrisulfid neben unterschwefligsaurem Kalium.

3). durch allmähliches Eintragen von Schwefelblumen [1]) in eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd, welche in einem gusseisernen Kessel zum Sieden erhitzt ist. Wird so viel Schwefel angewandt, als sich löst, so enthält die dabei entstandene, braungelbe Lösung hauptsächlich Kaliumpentasulfid, dessen Bildung durch die Gleichung:

$$6KOH + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Kalium-hydroxyd | Schwefel | Kalium-pentasulfid | Kaliumthiosulfat | Wasser

ausgedrückt wird.

Die Schwefellebern [2]) bilden leberbraune Massen, welche sich in Wasser mit braungelber Farbe fast ohne Rückstand auflösen. Setzt man zu der wässerigen Lösung Mineralsäuren, z. B. Salzsäure hinzu, so wird zunächst das in der Schwefelleber enthaltene Polysulfid zerlegt, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wird und Schwefel sich in sehr fein verteiltem

[1]) Siehe Erkl. 190.
[2]) „ „ 191 und 192.

Erkl. 190 Durch Eintragen von Schwefel in heisse, konzentrierte Kalilauge lässt sich auch eine Schwefelleberlösung gewinnen, welche vorwiegend Tri- oder Tetrasulfid enthält, wenn man auf 4 Teile festes Aetzkali nur 3 Teile bezw. 4 Teile Schwefel anwendet. Die Reaktionen verlaufen alsdann nach den Gleichungen:

$$6KOH + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Kalium-hydroxyd | Schwefel | Kalium-trisulfid | Kalium-thiosulfat | Wasser

$$6KOH + 10S = 2K_2S_4 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Kalium-hydroxyd | Schwefel | Kalium-tetrasulfid | Kalium-thiosulfat | Wasser

Erkl. 191. Der Name Schwefelleber ist darauf zurückzuführen, dass das mit diesem Namen bezeichnete Präparat eine leberbraune Farbe besitzt.

Erkl. 192 Die Kalischwefelleber ist seit den ältesten Zeiten bekannt Bereits *Geber* (im 8. Jahrhundert) wusste, dass Schwefel in Alkali sich auflöst. *Albertus Magnus* fand weiter, dass Schwefel mit Alkali zusammengeschmolzen werden kann, und *Basilius Valentinus* beschreibt die Darstellung dieser Verbindung, der er wegen ihres Aussehens den Namen hepar sulphuris salinum seu alkalinum (von hepar = Leber, also Salz- oder Kalischwefelleber) beilegt. Lange Zeit hielt man dieselbe für eine Vereinigung von Aetzkali mit Schwefel und bezeichnete sie darauf hin auch als Kali sulfuratum = Schwefelkali. Erst *Vauquelin* und *Berzelius* erklärten 1871 den bei der Bildung von Schwefelleber stattfindenden chemischen Prozess. — Von fremden Namen der Schwefelleber sind zu erwähnen: englisch = Liver of sulphur; französisch = Sulfure de potasse, foie de soufre; schwedisch = Svafvellefver etc.

Zustande, als sog. Schwefelmilch, ausscheidet:

$$K_2S_3 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 2S$$

Kaliumtrisulfid — Salzsäure — Chlorkalium — Schwefelwasserstoff — Schwefel

War zur Zersetzung der Schwefelleber überschüssige Säure angewandt, so wird auch das unterschwefligsaure Kalium verändert und zwar entsprechend der Gleichung:

$$2K_2S_2O_3 + 4HCl = 4KCl + 2H_2O + 2SO_2 + S_2$$

Kaliumthiosulfat — Salzsäure — Chlorkalium — Wasser — Schwefeldioxyd — Schwefel

in Chlorkalium, Schwefeldioxyd und Schwefel übergeführt, so dass der gesamte Prozess der Einwirkung von Säuren auf Schwefelleber — bei Anwendung von Salzsäure — im Sinne folgender Gleichung [1]):

$$\underbrace{K_2S_3 + K_2S_2O_3}_{\text{Kaliumschwefelleber}} + 4HCl = 4KCl + H_2S + SO_2 + 3S + H_2O$$

Kaliumschwefelleber — Salzsäure — Chlorkalium — Schwefelwasserstoff — Schwefeldioxyd — Schwefel — Wasser

verläuft.

Die Schwefelleber zieht an der Luft [2]) begierig Feuchtigkeit an und absorbiert den atmosphärischen Sauerstoff, wodurch das Polysulfid schnell in thioschwefelsaures und schwefelsaures Kalium verwandelt wird:

$$2K_2S_3 + 3O_2 = 2K_2S_2O_3 + S_2$$

Kaliumtrisulfid — Sauerstoff — Kaliumthiosulfat — Schwefel

$$K_2S_3 + 2O_2 = K_2SO_4 + S_2$$

Kaliumtrisulfid — Sauerstoff — Kaliumsulfat — Schwefel

Sie dient zur Darstellung von fein verteiltem Schwefel, der sog. Schwefelmilch, und findet vielfache Anwendung zu Schwefelbädern.

[1]) Siehe Erkl. 193.
[2]) „ „ 194.

Erkl. 193. Das bei der Behandlung der Schwefelleber mit verdünnten Säuren frei werdende Schwefeldioxyd wird von dem gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$$

Schwefligsäureanhydrid — Schwefelwasserstoff — Wasser — Schwefel

zu Schwefel reduziert.

Erkl. 194. Wegen ihrer überaus leichten Zersetzlichkeit an der Luft muss die Schwefelleber in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

13). Ueber die Verbindung des Kaliums mit Schwefel und Wasserstoff.

Frage 71. Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Schwefel und Wasserstoff bekannt?

Antwort. Kalium vermag mit Schwefel und Wasserstoff nur eine Verbindung:

das Kaliumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffkalium = KSH

zu bilden.

Ueber das Kaliumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffkalium im allgemeinen.

Formel = KSH. Molekulargewicht = 72,0.

Frage 72. Wie entsteht Kaliumsulfhydrat?

Antwort. Kaliumsulfhydrat, Kaliumhydrosulfid oder Schwefelwasserstoffkalium [1]) = KSH entsteht:

1). beim Glühen von metallischem Kalium im Schwefelwasserstoffstrome nach der Gleichung:

$$K_2 + 2H_2S = 2KSH + H_2$$

Kalium, Schwefelwasserstoff, Kaliumsulfhydrat, Wasserstoff

2). wenn über Kaliumkarbonat, welches fast bis zur Rotglut erhitzt ist, solange Schwefelwasserstoff geleitet wird, bis sich kein Wasser und kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + 2H_2S = 2KSH + H_2O + CO_2$$

Kaliumkarbonat, Schwefelwasserstoff, Kaliumsulfhydrat, Wasser, Kohlendioxyd

wird hierbei das Kaliumkarbonat in Kaliumsulfhydrat übergeführt unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Kohlendioxyd.

In wässeriger Lösung bildet es sich.

3). beim Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O$$

Kaliumhydroxyd, Schwefelwasserstoff, Kaliumsulfhydrat, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 195.

Erkl. 195. Das Kaliumsulfhydrat = KSH leitet sich von Schwefelwasserstoff H_2S ab, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist, und kann als das Kaliumsalz des Schwefelwasserstoffs betrachtet werden, welcher wegen der Fähigkeit, rotes Lackmuspapier zu bläuen, als schwache Säure aufzufassen ist [1]).

[1]) Siehe Bd. I Antw. der Frage 510 Seite 500.

Frage 73. Welche Eigenschaften besitzt das Kaliumsulfhydrat?

Erkl. 196. Ausser dem nach 1 und 2 entstehenden wasserfreiem Kaliumsulfhydrat existiert noch das sog. gewässerte von der Zusammensetzung:

$$2\,KSH + H_2O,$$

welches sich in farblosen Rhomboedern ausscheidet, sobald mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kalilauge, im Vakuum neben Chlorcalcium und Kalistückchen, also wasserentziehenden Substanzen, verdunstet wird.

Erkl. 197. Die Gelbfärbung wässeriger Kaliumsulfhydratlösungen an der Luft ist darauf zurückzuführen, dass der Sauerstoff der letzteren gemäss der Gleichung:

$$5\,KSH + 2\,O_2 = K_2S_5 + H_2O + 3\,KOH$$

Kaliumsulfhydrat, Sauerstoff, Kaliumpentasulfid, Wasser, Kaliumhydroxyd

das Kaliumsulfhydrat in Kaliumpentasulfid überführt, welches seinerseits sich im Wasser mit gelber Farbe löst. Daneben wird durch das Kohlensäuregas der Luft ein Teil des Kaliumsulfhydrats nach der Gleichung:

$$2\,KSH + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2\,H_2S$$

Kaliumsulfhydrat, Kohlendioxyd, Wasser, Kaliumkarbonat, Schwefelwasserstoff

unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Kaliumkarbonat verwandelt.

Antwort. Das wasserfreie[1]) Kaliumsulfhydrat stellt eine braune Masse dar, welche bei der Behandlung mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt:

$$KSH + HCl = KCl + H_2S$$

Kaliumsulfhydrat, Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Schwefelwasserstoff

Es zerfliesst schnell an der Luft und bildet mit Wasser eine farblose Lösung. Dieselbe verhält sich in ihren Reaktionen derjenigen gleich, welche durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wird.

Das sog. gewässerte Kaliumsulfhydrat[2]) von der Zusammensetzung $2\,KSH, H_2O$ bildet farblose Rhomboëder, ist leicht zerfliesslich, von alkalischer Reaktion und schwach ätzenden Eigenschaften. Erst bei 170—200° entweicht das Kristallwasser.

Wässerige Lösungen von Kaliumsulfhydrat besitzen alkalische Reaktion und bitteren Geschmack, zersetzen sich beim Kochen unter Schwefelwasserstoffentwickelung und färben sich beim Stehen an der Luft gelb[3]) unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff.

[1]) Siehe Erkl. 196.
[2]) „ „ 196.
[3]) „ „ 197.

14). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel und Sauerstoff.

Frage 74. Welche Verbindungen vermag das Kalium mit Schwefel und Sauerstoff zu bilden und was ist über die Kaliumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren anzuführen?

Antwort. Die Kaliumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren sind fast sämtlich dargestellt und entsprechen die wichtigsten folgenden Formeln:

1). K_2SO_3 = schwefligsaures Kalium,
2). $KHSO_3$ = saures schwefligsaures Kalium,
3). K_2SO_4 = schwefelsaures Kalium,
4). $KHSO_4$ = saures schwefelsaures Kalium,
5). $K_2S_2O_7$ = pyroschwefelsaures Kalium,

6). $K_2S_2O_3$ = unterschwefligsaures Kalium,
7). $K_2S_2O_6$ = dithionsaures Kalium,
8). $K_2S_3O_6$ = trithionsaures Kalium,
9). $K_2S_4O_6$ = tetrathionsaures Kalium.

1). Das **neutrale schwefligsaure Kalium,** normale Kaliumsulfit oder Bikaliumsulfit = K_2SO_3 bildet sich, wenn solange Schwefeldioxyd in eine verdünnte [1]) Lösung von Kaliumkarbonat geleitet wird, bis alles Kohlendioxyd ausgetrieben ist. Aus der nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} = \underset{\text{Kaliumsulfit}}{K_2SO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

entstandenen Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium kristallisiert dann beim Verdunstenlassen im Exsikkator das neutrale Kaliumsulfit = $K_2SO_3 + 2H_2O$ in grossen, monoklinen Pyramiden aus, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind, an der Luft langsam zerfliessen, bitter schmecken und alkalisch reagieren.

2). Das **saure schwefligsaure Kalium,** primäre schwefligsaure Kalium, zweifach schwefligsaure Kalium oder Monokaliumsulfit = $KHSO_3$ wird erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von Pottasche mit Schwefeldioxyd übersättigt und die entstandene Lösung mit Alkohol versetzt. Letzterer fällt das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Monokaliumsulfit}}{2KHSO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

entstandene Monokaliumsulfit als nadelförmige Kristallmasse aus, welche nach schwefliger Säure schmeckt, neutral reagiert und an der Luft unter Entwickelung von Schwefligsäuregas zerfällt.

3). Das **schwefelsaure Kalium** [2]), neutrale oder gesättigte Kaliumsulfat oder Dikaliumsulfat = K_2SO_4 entsteht unter anderem:

[1]) Siehe Erkl. 198.
[2]) „ „ 199.

Erkl. 198. Leitet man Schwefligsäuregas in eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat, bis alles Kohlendioxyd verdrängt ist, so entsteht eine grüne Lösung von „pyroschwefligsaurem Kalium“ = $K_2S_2O_5$, welches schliesslich in tafelförmigen, glänzenden, luftbeständigen Kristallen ausfällt. Dieselben sind in Wasser schwer löslich und zerfallen beim Erhitzen in Kaliumsulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyroschwefligsaures Kalium}}{2K_2S_2O_5} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{2K_2SO_4} + \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Auf Grund dieser Zersetzung hat man die obige Formel für dieses Salz angenommen; im übrigen ist es nur wenig untersucht.

Erkl. 199. Das Kaliumsulfat (K_2SO_4) ist seit dem 14. Jahrhundert bekannt und wurde anfangs aus dem Rückstande bei der Scheidewasser- d. i. Salpetersäuregewinnung, später aus dem Weinsteinsalze, dem durch Glühen von Weinstein erhaltenen kohlensauren Kalium, mittels Schwefelsäure dargestellt. Bis ins 17. Jahrhundert wurde es der damaligen Auffassung entsprechend als Verbindung eines sauren mit einem basischen Salze betrachtet und Sal duplicatum (von Sal = Salz und duplicatus = verdoppelt, also = Doppelsalz) genannt. Erst *Stahl* erkannte 1720 dessen wahre Zusammensetzung.

Erkl. 200. Das Kaliumsulfat wird jetzt nie mehr aus Kaliumhydrat oder Kaliumkarbonat bereitet, weil es bei zahlreichen Prozessen der chemischen Grossindustrie als Nebenprodukt abfällt und auf diese Weise der Preis desselben ein so geringer ist, dass eine Gewinnung aus den theuern Materialien: Kaliumhydrat und Kaliumkarbonat sich nicht lohnen würde. In grossen Mengen wird es als Nebenprodukt bei der Reinigung der Pottasche, namentlich aber bei der Verarbeitung der Stassfurter und der im Meerwasser enthaltenen Salze gewonnen.

In der Natur kommt das Kaliumsulfat als Kainit von der Zusammensetzung K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$ in Stassfurt, Kalucz und anderen salzreichen Gegenden vor. Um aus demselben Kaliumsulfat zu gewinnen, lässt man ihn an der Luft liegen, wobei das äusserst hygroskopische Magnesiumchlorid allmählich als Lauge abfliesst. Der aus Kalium- und Magnesiumsulfat bestehende Rückstand wird durch Behandeln mit kochendem Wasser zerlegt; beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des (schwer löslichen) Kaliumsulfats ab. — Das Magnesiumkaliumsulfat kann aber auch durch Zusatz von Chlorkalium zersetzt werden, nur muss man von letzterem gerade so viel anwenden, dass sich der auch in kaltem Wasser leicht lösliche Carnallit nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliummagnesiumsulfat}}{K_2SO_4, MgSO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{3KCl} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{2K_2SO_4} + \underbrace{MgCl_2, KCl + 6H_2O}_{\text{Carnallit}}$$

bildet; das schwerer lösliche Kaliumsulfat fällt dagegen aus.

Erkl. 201. Das Kaliumsulfat wird in grossen Mengen technisch bei der Darstellung von Pottasche aus Chlorkalium nach dem *Leblanc*schen Prozesse als Zwischenprodukt dargestellt.

Erkl. 202. Als Abführmittel findet das Kaliumsulfat in der Medizin heute nur noch beschränkte Anwendung, da an seine Stelle das weit billigere und gleich wirkende Natriumsulfat getreten ist. Nur in der Tierheilkunde wird das Kaliumsulfat noch häufiger verwendet.

In früherer Zeit stand das Kaliumsulfat in hohen Ehren. Von älteren und fremden Namen desselben sind zu erwähnen: „Doppelsalz“, „Vitriolisierter Weinstein“, lateinisch = Arcanum duplicatum, Panacea holsiatica, Sal de duobus, Sal polychrestum Glaseri, Tartarus vitriolatus, Specificum Paracelsi, Sulfas potassicus, Nitrum fixum Schroederi u. s. w., englisch = Sulfate of potash; französisch = Sulfate de potasse; schwedisch = Svafvelsyrad Kali; russisch = Sernokisloi Kali u. s. w.

a). durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat [1]) mit Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b). durch Erhitzen von Chlorkalium mit Schwefelsäure in sog. Flammenöfen [2]) bei der technischen Gewinnung von Kaliumkarbonat:

$$\underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl}$$

Das neutrale Kaliumsulfat kristallisiert wasserfrei in kleinen, harten, rhombischen Pyramiden, welche bei Glühhitze schmelzen und verdampfen, beim Erkalten kristallinisch erstarren. Es ist in Wasser nicht sehr leicht löslich, indem bei gewöhnlicher Temperatur 100 Teile Wasser nur 10 Teile des Salzes aufzulösen vermögen. Beim Behandeln mit Salzsäure oder anderen starken Säuren wird die Hälfte des in ihm enthaltenen Kaliums durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kalium; so z. B. entsteht mit starker, überschüssiger Salzsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{HCl} = \underset{\text{Monokaliumsulfat}}{KHSO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl}$$

saures Kaliumsulfat neben Chlorkalium. In früherer Zeit fand das Kaliumsulfat ausgedehnte Anwendung [3]) in der Medizin als Abführmittel.

4). Das **saure schwefelsaure Kalium**, halbgesättigte schwefelsaure Kalium, Kaliumbisulfat oder Monokaliumsulfat = $KHSO_4$ wird hauptsächlich durch Behandeln von neutralem Kaliumsulfat mit konzentrierten Säuren gewonnen:

---

[1]) Siehe Erkl. 200.
[2]) „ „ 201.
[3]) „ „ 202.

$$K_2SO_4 + HCl = KHSO_4 + KCl$$
Dikalium-sulfat, Chlorwasserstoffsäure, Monokaliumsulfat, Chlorkalium

Das saure schwefelsaure Kalium [1]) kristallisiert in rhombischen Pyramiden von salzig-saurem Geschmacke. Von Alkohol wird es in das im letzteren unlösliche Dikaliumsulfat und Schwefelsäure zerlegt [2]):

$$2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$$
Monokaliumsulfat, Dikalium-sulfat, Schwefelsäure

Das Kaliumbisulfat $KHSO_4$ findet Anwendung in der chemischen Analyse zum Aufschliessen von Mineralien etc. In neuerer Zeit benutzt man es an Stelle der teuren Wein- und Zitronensäure zur Entwickelung von Kohlensäuregas bei der Darstellung von Brausegetränken im kleinen:

$$2KHSO_4 + 2NaHCO_3 = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$
Kalium-bisulfat, Natrium-bikarbonat, Kalium-sulfat, Natrium-sulfat, Wasser, Kohlensäuregas

5). Das **pyroschwefelsaure Kalium,** Kaliumpyrosulfat, gesättigt [4]) pyroschwefelsaure Kalium $= K_2S_2O_7$ entsteht:

a). beim Erhitzen des normalen Kaliumsulfats mit Schwefelsäure, bis die Masse bei Rotglut ruhig fliesst. Unter Entweichen von Wasser bildet sich hierbei nach der Gleichung:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$
Kalium sulfat, Schwefelsäure, Kalium-pyrosulfat, Wasser

das obige neutrale pyroschwefelsaure Kalium.

b). bei der Einwirkung von chlorschwefelsaurem Kalium [5]) auf halbgesättigtes schwefelsaures Kalium:

$$KSO_3Cl + KHSO_4 = K_2S_2O_7 + HCl$$
Chlor-schwefel-saures Kalium, Monokalium-sulfat, Dikalium-pyrosulfat, Chlor-wasser-stoffsäure

[1]) Siehe Erkl. 203.
[2]) „ „ 204.
[3]) „ „ 205.
[4]) „ „ 206.
[5]) „ „ 207.

Erkl. 203. Das saure, zweifach schwefelsaure Kalium oder primäre Kaliumsulfat ($KHSO_4$) führt noch die Namen: lateinisch = Kali sulfuricum acidulum, Kali bisulfuricum, Sal auri philosophicum, Sal enixum; englisch = Bisulfate of potash; französisch = Bisulfate de potasse.

Erkl. 204. Ausser dem dreiviertelgesättigten Kaliumsalze $K_2SO_4 + KHSO_4 = K_3H(SO_4)_2$ existiert noch das viertelgesättigte Salz von der Formel $KHSO_4 + H_2SO_4 = KH_3(SO_4)_2$. Dieses entsteht, wenn das normale Salz mit weniger als 5 Teilen Schwefelsäure erhitzt wird. Aus dem Gemische scheidet sich beim Erkalten das viertelgesättigte Kaliumsulfat in grossen Kristallen aus.

Erkl. 205. Wenn man versucht, das saure schwefelsaure Kalium aus Wasser umzukristallisieren, so scheidet sich infolge teilweiser Zersetzung zunächst das am schwersten lösliche, normale Kaliumsulfat $= K_2SO_4$, hierauf ein dreiviertel gesättigtes Salz: $K_2SO_4 + KHSO_4 = K_3H(SO_4)_2$ in monoklinen Kristallen und zuletzt das saure Salz: $KHSO_4$ aus.

Erkl. 206. Das halbgesättigte pyroschwefelsaure Kalium von der Zusammensetzung KHS_2O_7 kristallisiert aus einer Lösung des gesättigten pyroschwefelsauren Kaliums in konzentrierter, stark rauchender Schwefelsäure in durchsichtigen, bei 168° schmelzenden Nadeln. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$K_2S_2O_7 + \underbrace{H_2SO_4 + SO_3}_{\text{Rauchende Schwefelsäure}} = 2KHS_2O_7$$
Dikalium-pyrosulfat, Rauchende Schwefelsäure, Halbgesättigtes Kaliumpyrosulfat

Erkl. 207. Das „**chlorschwefelsaure Kalium**" ist ein Derivat der Chlorsulfosäure [1]) und entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorkalium entsprechend der Gleichung:

$$SO_3 + KCl = SO_2\begin{matrix}\diagup OK \\ \diagdown Cl\end{matrix}$$
Schwefelsäure-anhydrid, Chlor-kalium, Chlorsulfosaures Kalium

[1]) Siehe Frage 583 Seite 577 Bd. I.

Das Kaliumpyrosulfat bildet eine in Nadeln kristallisierende Masse, welche sich unter Freiwerden von Wärme und Bildung des sauren Sulfates in Wasser entsprechend der Gleichung:

$$K_2S_2O_7 + H_2O = 2KHSO_4$$

Dikaliumpyrosulfat Wasser Monokaliumsulfat

löst.

6). Das **unterschweflig- oder dithionigsaure Kalium** $= K_2S_2O_3$ wird ausser nach dem für die analoge Natriumverbindung Bd. I Seite 563 bereits angegebenen Verfahren weiter gewonnen:

1). wenn man eine alkoholische Lösung von Dreifachschwefelkalium $= K_2S_3$ [1]) in einer lose verschlossenen Flasche der Luft aussetzt. Dasselbe wird alsdann durch den Luftsauerstoff gemäss der Gleichung:

$$2K_2S_3 + 5O_2 = 2K_2S_2O_3 + 2SO_2$$

Dreifachschwefelkalium Sauerstoff Unterschwefligsaures Kalium Schwefeldioxyd

in unterschwefligsaures Kalium übergeführt, welches wegen seiner geringen Löslichkeit auskristallisiert und durch Waschen mit wenig Alkohol völlig frei von Kaliumsulfid erhalten wird. Je nach den Konzentrationsverhältnissen besitzt es wechselnden Wassergehalt und kommt in drei verschiedenen Formen vor [2]). Alle diese sind in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich. Das entwässerte unterschwefligsaure Kalium verwandelt sich beim Erhitzen gegen 220° nach der Gleichung:

$$4K_2S_2O_3 = K_2S_5 + 3K_2SO_4$$

Unterschwefligsaures Kalium Kaliumpentasulfid Kaliumsulfat

in Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat.

Das Kaliumdithionat findet keinerlei praktische Anwendung [3]).

7). Das **dithionsaure oder unterschwefelsaure** [4]) **Kalium** $= K_2S_2O_6$ wird nach der in Bd. I Seite 564 und 565 angegebenen

[1]) Siehe Erkl. 208.
[2]) „ „ 209.
[3]) „ „ 210.
[4]) „ „ 211.

Erkl. 208. Das dithionigsaure oder unterschwefligsaure Kalium von der Formel $K_2S_2O_3$ ist ein Derivat der Unterschwefligsäure [1]).

Erkl. 209. Bis jetzt sind folgende wasserhaltige Modifikationen des unterschwefligsauren Kaliums bekannt:

1). $3K_2S_2O_3 + H_2O$, dünne vierseitige Prismen bildend,
2). $K_2S_2O_3 + H_2O$, in feinen Nadeln kristallisierend,
3). $3K_2S_2O_3 + 5H_2O$ als grosse glänzende Rhomboeder.

Erkl. 210. Das unterschwefligsaure Kalium besitzt nur wissenschaftliches Interesse und findet in der Praxis keinerlei Anwendung, weil das analoge Natriumsalz $= Na_2S_2O_3$ weit billiger, ausserdem beständiger und auch viel leichter rein zu erhalten ist.

Erkl. 211. Ueber die Dithion- oder Unterschwefelsäure vergl. Bd. I Seite 564, Antwort auf Frage 573.

[1]) Siehe Antwort auf Frage 572 Bd. I Seite 563.

Methode aus dem Baryumsalz gewonnen. Dieses Kaliumsalz kristallisiert wasserfrei, ist an der Luft beständig, zersetzt sich erst bei höherer Temperatur und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

Erkl. 212. Das trithionsaure Kalium ist ein Salz der Trithionsäure, welche im I. Bd. Seite 565 eingehend besprochen ist.

8). Das **trithionsaure, niederschwefelsaure** oder **schwefelunterschwefelsaure** [1]) **Kalium** = $K_2S_3O_6$, dessen Darstellung bereits in Bd. I Seite 565 beschrieben ist, kristallisiert in wasserfreien, farblosen, vierseitigen Kristallen von salzigbitterem Geschmack und ist, wie das dithionsaure Salz, in Wasser leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

Erkl. 213. Ueber die Darstellung und Eigenschaften der Tetrathionsäure vergl. Bd. I Seite 567.

9). Das **tetrathionsaure Kalium** [2]) = $K_2S_4O_6$, nach älterer Bezeichnungsweise tiefschwefelsaure oder doppeltunterschwefelsaure Kalium, ist, hinsichtlich seiner Gewinnung, bereits in Bd. I Seite 567 besprochen. Wie die übrigen Salze der Tetrathionsäure hat auch das Kaliumsalz keinerlei technische Bedeutung. Es kristallisiert wasserfrei, lässt sich in trocknem Zustande unverändert aufbewahren und zersetzt sich erst oberhalb 125° nach der Gleichung:

Erkl. 214. Das pentathionsaure Salz, die entsprechende Kaliumverbindung der Pentathionsäure, konnte nicht erhalten werden, weil letztere gegen Basen völlig unbeständig ist.

$$K_2S_4O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S_2$$

Tetrathionsaures Kalium, Kaliumsulfat, Schwefeldioxyd, Schwefel

in Kaliumsulfat und Schwefel unter Freiwerden von Schwefeldioxyd [3]).

[1]) Siehe Erkl. 212.
[2]) „ „ 213.
[3]) „ „ 214.

15). Ueber die Kaliumsalze der Phosphorsäuren, über die Kaliumphosphate.

Frage 75. Was ist über die Kaliumsalze der Phosphorsäuren, ihre Gewinnungsmethoden und Eigenschaften anzuführen?

Erkl. 215. Ueber die Zusammensetzung der verschiedenen Phosphorsäuren vergl. Bd. I, Antwort auf Frage 703.

Antwort. Dargestellt und untersucht sind bis jetzt folgende Kaliumphosphate [1]):

[1]) Siehe Erkl. 215.

Erkl. 216. Die Zusammensetzung der tertiären, sekundären und primären Phosphate, sowie deren allgemeine Eigenschaften sind bereits Bd. I Antwort auf Frage 706 unter 4). Seite 685, besprochen.

Erkl. 217. Das einfach saure oder sekundäre orthophosphorsaure Kalium (K_2HPO_4) wird erhalten, wenn eine Lösung von Orthophosphorsäure bis zur bleibenden alkalischen Reaktion mit Pottaschelösung versetzt und das so erhaltene Gemisch eingedampft wird. Es entsteht nach der Gleichung:

$$H_3PO_4 + K_2CO_3 = K_2HPO_4 + H_2O + CO_2,$$

Orthophosphorsäure, Kaliumkarbonat (Pottasche), Sekundäres Kaliumorthophosphat, Wasser, Kohlendioxyd

konnte aber bis jetzt nicht in kristallisierter Form erhalten werden.

Erkl. 218. Wenn zu einer Lösung des einfach sauren orthophosphorsauren Kaliums oder zu einer Pottaschelösung Phosphorsäure hinzugesetzt wird, bis das Gemisch blaues Lackmuspapier gerade rötet, diese rote Farbe aber beim Trocknen wieder verschwindet, so bildet sich entsprechend den Gleichungen:

$$K_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2\,KH_2PO_4$$

Sekundäres Kaliumorthophosphat, Orthophosphorsäure, Primäres Kaliumorthophosphat

$$K_2CO_3 + 2\,H_3PO_4 = 2\,KH_2PO_4 + H_2O + CO_2$$

Kaliumkarbonat (Pottasche), Orthophosphorsäure, Primäres Kaliumorthophosphat, Wasser, Kohlendioxyd

das zweifach saure Kaliumorthophosphat (KH_2PO_4), welches beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen in quadratischen Kristallen hinterbleibt. Letztere lösen sich leicht in Wasser zu einer sauer reagierenden, blaues Lackmuspapier aber nur vorübergehend rötenden Flüssigkeit.

Erkl. 219. Die Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$) vermag nur zwei Reihen von Salzen: $K_4P_2O_7$ und $K_2H_2P_2O_7$ zu bilden. (Siehe Bd. I, Antw. auf Frage 707.)

Erkl. 220. Saures pyrophosphorsaures Kalium ($K_2H_2P_2O_7$) fällt aus der Lösung des neutralen Kaliumpyrophosphats in Essigsäure auf Zusatz von Alkohol, in welchem dasselbe unlöslich ist, als Syrup aus, der über Schwefelsäure im Vakuum allmählich erstarrt.

Das saure pyro- oder diphosphorsaure Kalium bildet eine weisse, zerfliessliche Masse, deren Lösung saure Reaktion zeigt und beim Erhitzen gleiche Beständigkeit besitzt, wie das neutrale Salz.

1). K_3PO_4 = neutrales oder tertiäres
2). K_2HPO_4 = einfach saures oder sekundäres
3). KH_2PO_4 = zweifach saures oder primäres
} orthophosphorsaures Kalium [1]),

4). $K_4P_2O_7$ = neutrales
5). $K_2H_2P_2O_7$ = saures
} pyrophosphorsaures Kalium,

6). KPO_3 = mono-
7). $K_2P_2O_6$ = di-
} metaphosphorsaures Kalium,

8). K_2HPO_3 = neutrales
9). $K_2H_7P_3O_9$ = saures
} phosphorigsaures Kalium,

10). KH_2PO_2 = unterphosphorigsaures Kalium und

11). K_2PO_3 = unterphosphorsaures Kalium.

a). Das **neutrale** oder **tertiäre orthophosphorsaure Kalium** (K_3PO_4) entsteht, wenn Phosphorsäure mit Pottasche geglüht wird. Entsprechend der Gleichung:

$$2\,H_3PO_4 + 3\,K_2CO_3 = 2\,K_3PO_4 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Orthophosphorsäure, Kaliumkarbonat, Tertiäres orthophosphorsaures Kalium, Kohlendioxyd, Wasser

vereinigen sich dann Phosphorsäure und Kaliumkarbonat unter Kohlendioxydentwickelung und Wasseraustritt zu dem neutralen[2]) Kaliumsalz der Orthophosphorsäure, welches durch Auflösen der entstandenen Schmelze in Wasser und Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten wird. Es kristallisiert in kleinen luftbeständigen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

b). Das **neutrale di-** oder **pyrophosphorsaure Kalium,** Kaliumpyro- oder Kaliumdiphosphat ($K_4P_2O_7$) entsteht beim Glühen des einfach sauren oder sekundären Orthophosphats [3]):

$$2\,K_2HPO_4 = K_4P_2O_7 + H_2O$$

Sekundäres Kaliumorthophosphat, Neutrales Kaliumpyrophosphat, Wasser

und bleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen als Syrup zurück, welcher beim Aufbewahren langsam zu einer weissen, strahligen und zerfliesslichen

[1]) Siehe Erkl. 216.
[2]) „ „ 217 und 218.
[3]) „ „ 219 „ 220.

Kristallmasse von der Zusammensetzung: $K_4P_2O_7 + 3H_2O$ erstarrt.

Dieses wasserhaltige Salz löst sich leicht in Wasser; seine Lösungen reagieren stark alkalisch und sind sehr beständig, so dass man sie anhaltend erhitzen kann, ohne dass eine Umwandlung in Orthophosphat stattfindet, welche sich indessen auf Zusatz von Kaliumhydroxyd beim Eindampfen nach der Gleichung:

$$K_4P_2O_7 + 2KOH = 2K_3PO_4 + H_2O$$

Neutrales Kaliumpyrophosphat — Kaliumhydroxyd — Tertiäres Kaliumorthophosphat — Wasser

vollständig durchführen lässt.

Erkl. 221. Ueber die Eigenschaften der Metaphosphorsäure vergl. Bd. I, Antwort auf Frage 708.

c). Das **metaphosphorsaure Kalium** oder Kaliummetaphosphat [1]) kommt in verschiedenen Modifikationen vor, welche im wasserfreien Zustande alle die gleiche Formel: KPO_3 besitzen, sich aber von verschiedenen, sog. kondensierten [2]) Metaphosphorsäuren ableiten. Am wichtigsten sind das mono- und dimetaphosphorsaure Kalium. Von diesen entsteht das monometaphosphorsaure Kalium (KPO_3) durch Glühen des zweifach sauren oder primären Kaliumorthophosphats nach der Gleichung:

$$KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$$

Primäres Kaliumorthophosphat — Kaliummonometaphosphat — Wasser

Dasselbe hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen als weisses, in Wasser schwer, in Säuren, selbst verdünnten, dagegen leicht lösliches Pulver. Das dimetaphosphorsaure Kalium ($K_2P_2O_6$) wird durch Erwärmen von dimetaphosphorsaurem Kupfer [3]) mit einer wässerigen Kaliumsulfidlösung gebildet:

$$CuP_2O_6 + K_2S + H_2O = K_2P_2O_6 + H_2O + CuS$$

Dimetaphosphorsaures Kupfer — Kaliumsulfid — Wasser — Dimetaphosphorsaures Kalium — Wasser — Schwefelkupfer

Erkl. 222. Unter „kondensierten" Metaphosphorsäuren [1]) versteht man eine Zahl von Säuren, deren prozentische Zusammensetzung die gleiche wie diejenige der Metaphosphorsäure ist, welche aber andere Eigenschaften als diese besitzen und wahrscheinlich unter Zusammentritt mehrerer Molekule Metaphosphorsäure entstanden sind.

Erkl. 223. Dimetaphosphorsaures Kupfer (CuP_2O_6) wird in bequemer Weise gewonnen, wenn man Kupfernitratlösung mit verdünnter Phosphorsäure mischt, zur Trockne verdampft und den Rückstand schliesslich auf 316° erhitzt. Diese Bildungsweise entspricht der Gleichung:

$$Cu(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 = CuP_2O_6 + 3H_2O + 2NO + O_3$$

Kupfernitrat — Phosphorsäure — Dimetaphosphorsaures Kupfer — Wasser — Stickoxyd — Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 1788 Bd. I.

[1]) Siehe Erkl. 221.
[2]) „ „ 222.
[3]) „ „ 223.

Erkl. 224. Da die phosphorige Säure[1]) die Zusammensetzung:

$$O{=}P{\begin{matrix}-H\\-OH\\-OH\end{matrix}}$$

besitzt, so vermag sie zwei Reihen von Salzen (sog. Phosphite) zu bilden. Von diesen sind die Alkaliphosphite in Wasser leicht, die Phosphite der Schwermetalle dagegen schwer löslich.

Erkl. 225. Das saure phosphorigsaure Kalium, welchem nach *Wurtz* die Formel $K_2H_7P_3O_9$ zukommt, kann als Doppelverbindung von 1 Molekul K_2HPO_3 mit 2 Molekulen H_3PO_3 betrachtet werden.

Erkl. 226. Die unterphosphorige[2]) Säure ist eine einbasische Säure und bildet in Wasser lösliche Salze sog. Hypophosphite, welche beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff, meta- und pyrophosphorsaures Salz zerfallen:

$$5KH_2PO_2 = 2PH_3 + 2H_2 + KPO_3 + K_4P_2O_7$$

Unterphosphorigsaures Kalium	Phosphorwasserstoff	Wasserstoff	Metaphosphorsaures Kalium	Pyrophosphorsaures Kalium

Erkl. 227. Das neutrale unterphosphorsaure Kalium wird beim Sättigen einer Lösung von reiner Unterphosphorsäure mit Pottasche nach der Gleichung:

$$H_4P_2O_6 + 2K_2CO_3 = K_4P_2O_6 + 2H_2O + 2CO_2$$

Unterphosphorsäure	Kaliumkarbonat (Pottasche)	Neutrales unterphosphorsaures Kalium	Wasser	Kohlendioxyd

gewonnen und bildet kleine, warzige Kristalle, welche jedoch noch nicht völlig rein erhalten werden konnten. Auf Zusatz von 1 Molekul Unterphosphorsäure zu 1 Molekul dieses neutralen Salzes bildet sich entsprechend der Gleichung:

$$K_4P_2O_6 + H_4P_2O_6 + 2H_2O = 2[K_2H_2P_2O_6 + H_2O]$$

Neutrales unterphosphorsaures Kalium	Unterphosphorsäure	Wasser	Saures unterphosphorsaures Kalium

wasserhaltiges saures Kaliumsubphosphat. Dieses saure Salz besitzt nur wissenschaftliches Interesse, ist aber nicht genauer untersucht.

[1]) Siehe Bd. I, Antwort auf Frage 708.
[2]) „ „ „ „ „ „ 710.

und fällt, auf Zusatz von Alkohol, als allmählich zu Kristallen erstarrendes Oel aus. Die abgepressten Kristalle sind wasserhaltig und besitzen die Zusammensetzung $= K_4P_2O_6 + H_2O$. In Wasser lösen sie sich leicht zu einer neutralen, salzig-bitter schmeckenden Flüssigkeit, werden aber durch schwaches Glühen unlöslich.

d). Das **phosphorigsaure Kalium**, sog. gesättigte oder neutrale Kaliumphosphit[1]) (K_2HPO_3) bildet sich immer beim Neutralisieren von phosphoriger Säure mit Kaliumkarbonat, nach der Gleichung:

$$H_3PO_3 + K_2CO_3 = K_2HPO_3 + H_2O + CO_2$$

Phosphorige Säure	Kaliumkarbonat	Neutrales Kaliumphosphit	Wasser	Kohlendioxyd

Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vakuum bleibt es als zähes, nicht kristallisierbares Oel zurück. Sättigt man dagegen Phosphorigsäurelösung nur zur Hälfte oder zu einem Drittel mit Kaliumkarbonat und lässt man alsdann die Lösung verdunsten, so scheidet sich ein saures Kaliumphosphit[2]) als Kruste oder in Form unregelmässiger Blättchen aus, welche bei 200° schmelzen und bei 250° sich unter Phosphorwasserstoffentwickelung zersetzen. Das Entstehen dieses sauren Salzes entspricht der Gleichung:

$$3H_3PO_3 + K_2CO_3 = K_2H_7P_3O_9 + H_2O + CO_2$$

Phosphorige Säure	Kaliumkarbonat (Pottasche)	Saures phosphorigsaures Kalium	Wasser	Kohlendioxyd

Weniger wichtig sind das unterphosphorigsaure[3]) Kalium (KH_2PO_2) und das unterphosphorsaure Kalium[4]). Ersteres entsteht beim Kochen einer alkoholischen Kaliumhydratlösung mit Phosphor nach der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 224.
[2]) „ „ 225.
[3]) „ „ 226.
[4]) „ „ 227.

$$4P + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$$

Phosphor, Kaliumhydroxyd, Wasser, Unterphosphorigsaures Kalium, Phosphorwasserstoff

und bildet hexagonale Tafeln; letzteres existiert in zwei Formen [1]), als neutrales, wasserfreies Salz ($K_4P_2O_6$) und saures, wasserhaltiges Salz ($K_2H_2P_2O_6 + H_2O$).

[1]) Siehe Erkl. 227.

16). Ueber die arsen- und arsenigsauren Kaliumsalze, die Kaliumarsenate und -arsenite.

Frage 76. Welche Kaliumsalze der Arsen- und Arsenigsäure sind genauer untersucht, nach welchen Methoden werden dieselben gewonnen und welche Eigenschaften besitzen dieselben?

Antwort. Von der Orthoarsensäure [1]) [H_3AsO_4] existieren 3 Kaliumsalze:

K_3AsO_4 = neutrales
K_2HAsO_4 = einfach saures
KH_2AsO_4 = zweifach saures
} orthoarsensaures Kalium oder Kaliumarsenat [2])

und von der (hypothetischen) Arsenigsäure, der sog. Metaarsenigsäure ($HAsO_2$), 2 Kaliumsalze [2]):

$KAsO_2$ = neutrales
$KHAs_2O_4$ = saures
} metaarsenigsaures Kalium oder Kaliummetaarsenit.

a). Das **zweifach saure Kaliumarsenat** = KH_2AsO_4, welches das Ausgangsprodukt bei der Darstellung der Arsenate bildet, entsteht beim Glühen gleicher Teile Arsenigsäureanhydrid und Salpeter und Auflösen der so erhaltenen Schmelze in Wasser entsprechend den zwei Gleichungen:

$$As_2O_3 + 2KNO_3 = 2KAsO_3 + N_2O_3$$

Arsentrioxyd, Kaliumnitrat, Kaliummetaarsenat, Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid)

$$2KAsO_3 + 2H_2O = 2KH_2AsO_4$$

Kaliummetaarsenat, Wasser, Zweifach saures Kaliumarsenat

Beim Verdampfen seiner wässerigen Lösungen wird das zweifach saure Kaliumarsenat [3]) in tetragonalen, luftbeständigen

[1]) Siehe Erkl. 228.
[2]) „ „ 229.
[3]) „ „ 230 und 231.

Erkl. 228. Ueber die drei Reihen von Salzen der Orthoarsensäure (H_3AsO_4) siehe Bd. I, Antwort auf Frage 747.

Erkl. 229. Salze der trihydrischen hypothetischen Arsenigsäure (H_3AsO_3), orthoarsenigsaure Salze oder Orthoarsenite sind mit Sicherheit nicht bekannt. (Siehe Bd. I Antw. der Frage 741 Seite 712.)

Erkl. 230. Wie bereits angegeben [1]), entsprechen die Salze der Orthoarsensäure in ihren Löslichkeits- und Kristallisationsverhältnissen, sowie in ihrem chemischen Verhalten völlig den analogen phosphorsauren Salzen.

Erkl. 231. Die Salze der Arsensäure (sog. Arsenate) sind giftig, jedoch in bedeutend schwächerem Masse als das Arsentrioxyd und die diesem entsprechenden arsenigsauren Salze.

[1]) Siehe Erkl. 1968 (Bd. I.)

Erkl. 232. Von den weniger wichtigen Salzen der Pyroarsensäure, den Pyroarsenaten, entstehen die gesättigten beim starken Erhitzen der sekundären Orthoarsenate:

$$2\,K_2HAsO_4 = H_2O + K_4As_2O_7$$

Einfach saures Kaliumarsenat — Wasser — Pyroarsensaures Kalium

die sekundären beim schwachen Erhitzen der primären Orthoarsenate [170°—180° C] nach der Gleichung:

$$2\,KH_2AsO_4 = H_2O + K_2H_2As_2O_7$$

Zweifach saures oder primäres Kaliumarsenat — Wasser — Sekundäres pyroarsensaures Kalium

Werden diese sekundären Pyroarsenate schwach geglüht, so gehen sie nach der Gleichung:

$$K_2H_2As_2O_7 = H_2O + 2\,KAsO_3$$

Sekundäres Kaliumpyroarsenat — Wasser — Kaliummetaarsenat

unter Wasserverlust in Metaarsenat über.

Die obigen pyro- und metaarsensauren Salze konnten indessen durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden, weil sie in Berührung mit Wasser dieses aufnehmen und in die Orthoarsenate übergehen, aus denen sie erhalten wurden. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die freien Pyro- und Metaarsensäuren, welche nur in festem Zustande existieren, beim Lösen in Wasser sich aber in Orthoarsensäure verwandeln.

Erkl. 233. In der Medizin findet eine Lösung, welche hauptsächlich aus metaarsenigsaurem Kalium besteht, unter der Bezeichnung: „Liquor Kali arsenicosi" oder „Solutio arsenicalis Fowleri" vielfache Anwendung, namentlich bei gewissen Hautkrankheiten, Sumpffieber und bestimmten nervösen Leiden. Eine solche Lösung wird durch Erhitzen gleicher Teile Arsentrioxyd, Kaliumkarbonat und Wasser erhalten und enthält ein Gemenge von metaarsenigsaurem Kalium, einfach und zweifach saurem arsenigsaurem Kalium und überschüssigem kohlensaurem Kalium:

$$3\,As_2O_3 + 5\,K_2CO_3 + 3\,H_2O = 2\,KAsO_2 +$$

Arsentrioxyd — Kaliumkarbonat — Wasser — Metarsenigsaures Kalium

$$2\,KH_2AsO_3 + 2\,K_2HAsO_3 + K_2CO_3 + 4\,CO_2$$

Zweifach saures arsenigsaures Kalium — Einfach saures arsenigsaures Kalium — Ueberschüssiges Kaliumkarbonat — Kohlendioxyd

Prismen gewonnen, welche beim Erhitzen auf 180° unter Wasserverlust nach der Gleichung:

$$2\,KH_2AsO_4 = H_2O + K_2H_2As_2O_7$$

Zweifach saures Kaliumarsenat — Wasser — Sekundäres pyroarsensaures Kalium

in sekundäres Kaliumpyroarsenat[1]) $= K_2H_2As_2O_7$ übergehen. Auf Zusatz von Kaliumhydroxyd zu der wässerigen Lösung des obigen zweifach sauren Kaliumarsenats entstehen je nach den angewandten Kaliumhydratmengen — das einfach saure und neutrale Kaliumorthoarsenat, entsprechend den zwei Gleichungen:

$$KH_2AsO_4 + KOH = K_2HAsO_4 + H_2O$$

Zweifach saures Kaliumarsenat — Kaliumhydroxyd — Einfach saures Kaliumarsenat — Wasser

$$KH_2AsO_4 + 2\,KOH = K_3AsO_4 + 2\,H_2O$$

Zweifach-saures Kaliumarsenat — Kaliumhydroxyd — Neutrales Kaliumarsenat — Wasser

b). Das **saure metaarsenigsaure Kalium** $= KAsO_2 + HAsO_2$ oder $KH(AsO_2)_2$ bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Arsentrioxyd auf Kalilauge nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + KOH = KH(AsO_2)_2$$

Arsentrioxyd — Kaliumhydroxyd — Saures metaarsenigsaures Kalium

Dieses saure Salz fällt aus wässeriger Lösung auf Zusatz von Alkohol in Form prismatischer Kristalle aus, welche die Zusammensetzung $2\,KH(AsO_2)_2 + H_2O$ besitzen und in Wasser leicht löslich sind.

c). Das **neutrale metaarsenigsaure Kalium**[2]) $= KAsO_2$ entsteht, wenn eine wässerige Lösung des sauren Salzes mit kohlensaurem Kalium anhaltend erhitzt wird:

$$2\,KH(AsO_2)_2 + K_2CO_3 = 4\,KAsO_2 +$$

Saures metaarsenigsaures Kalium — Kaliumkarbonat — Neutrales metaarsenigsaures Kalium

$$CO_2 + H_2O$$

Kohlendioxyd — Wasser

[1]) Siehe Erkl. 232.
[2]) „ „ 233.

Auf Zusatz von Weingeist scheidet sich dieses neutrale metaarsenigsaure Kaliumsalz in Form einer zähen, gummiähnlichen Masse oder eines dicken Syrups aus.

17). Ueber die Kaliumsalze der Antimonsäuren.

Frage 77. Was ist über die Gewinnung und die Eigenschaften der antimonsauren Kaliumsalze erwähnenswert?

Antwort. Es existieren drei antimonsaure Kaliumsalze [1]):

1). $KSbO_3$ = metaantimonsaures Kalium
2) $K_4Sb_2O_7$ = saures } pyroantimonsaures Kalium.
3). $K_2H_2Sb_2O_7$ = neutrales } pyroantimonsaures Kalium.

1). Das **metaantimonsaure Kalium** ($KSbO_3$) entsteht beim Schmelzen [2]) von 1 Teil Antimon mit 4 Teilen Salpeter nach der Gleichung:

$$3Sb_2 + 10KNO_3 = 6KSbO_3 + 2K_2O + 10NO$$

Antimon, Kaliumnitrat, Metaantimonsaures Kalium, Kaliumoxyd, Stickoxyd

Behandelt man zur Entfernung des Kaliumoxyds diese Schmelze mit Wasser, so hinterbleibt ein weisser Körper, welcher nach mehrstündigem Kochen mit Wasser beim Eindampfen der wässerigen Lösung in Form einer wasserhaltigen, gummiartigen, nicht kristallisierbaren Masse von der Zusammensetzung $2KSbO_3 + 5H_2O$ zurückbleibt.

Beim Erhitzen des metaantimonsauren Kaliums mit Kaliumhydroxyd bildet sich nach der Gleichung:

$$2KSbO_3 + 2KOH = K_4Sb_2O_7 + H_2O$$

Metaantimonsaures Kalium, Kaliumhydroxyd, Pyroantimonsaures Kalium, Wasser

eine Schmelze, welche

2). **neutrales pyroantimonsaures Kalium** [3]) = $K_4Sb_2O_7$ enthält. Mittelst w e n i g Wasser lässt sich dieses Salz unverändert in Lösung bringen, während dasselbe auf Zusatz von viel Wasser in:

[1]) Siehe Erkl. 234.
[2]) „ „ 235 und 236.
[3]) „ „ 237.

Erkl. 234. Die Salze der Antimonsäuren entsprechen den beiden Säuren [1]):

1). Metaantimonsäure = $HSbO_3$
2). Pyroantimonsäure = $H_4Sb_2O_7$

Erkl. 235. Der beim Schmelzen von Antimon mit Salpeter sich vollziehende, chemische Prozess verläuft in zwei Phasen. Nach der Gleichung:

$$3Sb_2 + 10KNO_3 = 3Sb_2O_5 + 5K_2O + 10NO$$

Antimon, Salpetersaures Kalium, Antimonpentoxyd, Kaliumoxyd, Stickoxyd

wird zunächst das Antimon zu Antimonpentoxyd unter Bildung von Stickoxyd und Kaliumoxyd oxydiert. Von den fünf Molekulen des letzteren setzen sich aber sofort drei mit den 3 Molekulen Pentoxyd im Sinne der Gleichung:

$$3Sb_2O_5 + 3K_2O = 6KSbO_3$$

Antimonpentoxyd, Kaliumoxyd, metaantimonsaures Kalium

zu 6 Molekulen metaantimonsauren Kalium um.

Erkl. 236 Unter bestimmten Verhältnissen [2]) können Antimon und Salpeter beim Schmelzen auch im Sinne folgender Gleichung aufeinander einwirken:

$$Sb_2 + 6KNO_3 = 2KSbO_3 + 4KNO_2 + 2NO_2$$

Antimon, Salpetersaures Kalium, Metaantimonsaures Kalium, Salpetrigsaures Kalium, Stickstofftetroxyd

Der Schmelze ist alsdann hauptsächlich Kaliumnitrit beigemengt.

Erkl. 237. Das „neutrale pyroantimonsaure Kalium" ist nur bei Gegenwart von gewissen Mengen freien Alkalis beständig. Behandelt man daher die beim Glühen von Kaliummetaantimonat und überschüssigem Kaliumhydroxyd erhaltene Schmelze mit viel Wasser, so genügt die dementsprechend verdünnte, wässerige Kalilösung nicht, um der Zersetzung des neutralen pyroantimonsauren Kaliums vorzubeugen.

[1]) Siehe Bd. I, Antwort auf Frage 783.
[2]) „ „ „ „ „ „ 784.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles,** was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

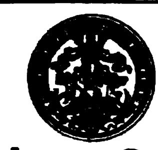
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



735. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Forts. v. Heft 715. — Seite 81—96.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Fortsetzung von Heft 715. — Seite 81—96.

Inhalt:

Ueber die borsauren Kaliumsalze, die Kaliumborate. — Ueber die kieselsauren Kaliumsalze, die Kaliumsilikate. — Ueber das Rubidium. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung und die Eigenschaften des Rubidiums im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Rubidiums im allgemeinen. — Ueber das Caesium. — Ueber die Verbreitung, Gewinnung und Eigenschaften des Caesiums im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Caesiums im allgemeinen. — Ueber das Natrium. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung, die Eigenschaften und die Verwendung des Natriums im allgemeinen.

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der **wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, da **dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.**

Das Werk behandelt **zunächst** den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — **Wünsche, Fragen etc.,** welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16,** entgegen und wird deren Erledigung **thunlichst berücksichtigt.**

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 238. Auf der Schwerlöslichkeit des sauren pyroantimonsauren Natriums beruht die Anwendung des weit leichter löslichen Kaliumsalzes als Reagens auf Natriumsalze. Nach der Gleichung:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2\,NaCl = Na_2H_2Sb_2O_7 + 2\,KCl$$

Saures pyroantimonsaures Kalium — Chlornatrium — Saures pyroantimonsaures Natrium — Chlorkalium

erzeugt Kaliumpyroantimoniat z. B. in Kochsalzlösung einen unlöslichen, weissen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium. Das für derartige analytische Fällungen bestimmte Kaliumsalz muss völlig frei von alkalischen Erden und Metalloxyden sein, da Salze der letzteren in gleicher Weise wie Natriumsalze unter Bildung schwerlöslicher Niederschläge reagieren.

3). **saures pyroantimonsaures Kalium** ($K_2H_2Sb_2O_7$) nach der Gleichung:

$$K_4Sb_2O_7 + 2\,H_2O = K_2H_2Sb_2O_7 + 2\,KOH$$

Pyroantimonsaures Kalium — Wasser — Saures pyroantimonsaures Kalium — Kaliumhydroxyd

übergeht.

Wässerige Lösungen des sauren pyroantimonsauren Kaliums besitzen die charakteristische Eigenschaft, aus Natriumsalzlösungen das Natrium in Form von schwer löslichem, saurem pyroantimonsaurem Natrium vollständig abzuscheiden [1].

[1] Siehe Erkl. 238.

18). Ueber die borsauren Kaliumsalze, die Kaliumborate.

Frage 78. Was ist über die borsauren Kaliumsalze anzuführen?

Antwort. Von den wichtigeren borsauren Kaliumsalzen [1]:

1). KBO_2 = neutrales metaborsaures Kalium und

2). $K_2B_4O_7$ = pyroborsaures Kalium

entsteht:

1). das **neutrale metaborsaure Kalium** = KBO_2 beim Zusammenschmelzen von Borsäure mit Pottasche, nach der Gleichung:

$$2\,H_3BO_3 + K_2CO_3 = 2\,KBO_2 + 3\,H_2O + CO_2$$

Borsäure — Kaliumkarbonat — Metaborsaures Kalium — Wasser — Kohlendioxyd

oder auf einfacherem Wege durch Neutralisation von Borsäurelösung mit Kaliumhydroxyd und Abdampfen bis zur beginnenden Kristallisation:

$$H_3BO_3 + KOH = KBO_2 + 2\,H_2O$$

Borsäure — Kaliumhydroxyd — Metaborsaures Kalium — Wasser

Dasselbe besitzt alkalische Reaktion und ist in Wasser leicht löslich. Beim Verdampfen seiner wässerigen Lösungen nimmt es Kohlendioxyd aus der Luft auf und verwandelt sich entsprechend der Gleichung:

[1] Siehe Erkl. 239 und 240.

Erkl. 239. Von den borsauren Salzen haben nur die der Metabor- und Pyro- oder Tetraborsäure Wichtigkeit. Ueber die Salze der Metaborsäure im allgemeinen vergl. Erkl. 2109 (Bd. I) und über die Salze der Orthoborsäure, Antw. der Frage 814 Seite 773 Bd. I.

Erkl. 240. Ausser dem meta- und pyro- oder tetraborsauren Kalium existieren noch tri- und pentaborsaures Kalium. Das triborsaure Kalium entsteht beim Vermischen siedend heisser Lösungen von Borsäure und Kaliumkarbonat; dasselbe scheidet sich aus dieser Lösung beim Abkühlen in Form glänzender, rhombischer, flacher Tafeln von der Zusammensetzung = ($2\,KB_3O_5 + 8\,H_2O$) und entsteht also gemäss der Gleichung:

$$6\,H_3BO_3 + K_2CO_3 = \underbrace{2\,KB_3O_5 + 8\,H_2O}_{\text{Kaliumtriborat}} + H_2O + CO_2$$

Borsäure — Kaliumkarbonat — Kaliumtriborat — Wasser — Kohlendioxyd

In ähnlicher Weise entsteht das pentaborsaure Kalium = ($2\,KB_5O_8 + 8\,H_2O$).

$$4KBO_2 + CO_2 = K_2B_4O_7 + K_2CO_3$$

Metaborsaures Kalium — Kohlendioxyd — Pyroborsaures Kalium — Kaliumkarbonat

in:

2). **pyroborsaures Kalium** = $K_2B_4O_7$. Letzteres entsteht noch einfacher, wenn man eine heisse Pottaschelösung mit Borsäure genau neutralisiert und dann bis zur alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt. Diese Umsetzung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$4H_3BO_3 + K_2CO_3 = K_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$$

Borsäure — Kaliumkarbonat — Kaliumpyroborat — Kohlendioxyd — Wasser

Das Kaliumpyro- oder -tetraborat [1]) bildet hexagonale säulenförmige, wasserhaltige Kristalle von der Zusammensetzung $K_2B_4O_7 + 5H_2O$, reagiert alkalisch, ist in Wasser leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen für sich unter Aufblähen.

[1]) Siehe Erkl. 241 a.

Erkl. 241 a. Das pyro- oder tetraborsaure Kalium entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem pyroborsauren Natrium oder Borax ($Na_2B_4O_7 + 5H_2O$), welcher auf künstlichem Wege dargestellt in Rhomboedern kristallisiert, sich also hinsichtlich der Kristallform von dem analogen Kaliumsalz wesentlich unterscheidet.

19). Ueber die kieselsauren Kaliumsalze, die Kaliumsilikate.

Frage 79. Wie werden die Kaliumsilikate gewonnen, durch welche Eigenschaften sind dieselben charakterisiert?

Antwort. Von den kieselsauren Salzen des Kaliums, welche Bestandteile vieler Mineralien und technischer Produkte bilden (des Feldspats und des schwer schmelzbaren böhmischen Glases), sind die folgenden beiden Silikate genauer untersucht:

1). K_2SiO_3 = Kaliummetasilikat,
2). $K_2Si_4O_9$ = Kaliumtetrasilikat.

1). Das **Kaliummetasilikat** (K_2SiO_3) entsteht, wenn man Siliciumdioxyd (6 Teile) mit der berechneten Menge (14 Teilen) oder einem Ueberschusse [1]) an Pottasche zusammenschmilzt. Entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 241 b.

Erkl. 241 b. Wendet man auf 1 Molekul Siliciumdioxyd weniger als 1 Molekul Kaliumkarbonat an, so entstehen Salze der Polykieselsäuren. Siehe Bd. I Seite 810.

Erkl. 241 c. Schon *v. Helmont* hat 1640 darauf hingewiesen, dass beim Zusammenschmelzen von Kieselerde mit viel Alkali d. h. kohlensaurem Alkali sich eine an der Luft zerfliessliche Masse bilde. *Glauber* nannte die auf diese Weise entstehende Lösung liquor silicum (von liquor = Flüssigkeit und silex = Kiesel, also Feuchtigkeit der Kiesel = Kieselfeuchtigkeit). Letztere Bezeichnung wurde in Deutschland allgemein für solche Produkte eingeführt, die beim Zusammenschmelzen von Kieselerde mit

kohlensaurem Alkali entstehen. Das Kaliumtetrasilikat wurde 1818 von *Fuchs* in München entdeckt.

Erkl. 241 d. Hinsichtlich der Gewinnung von Kaliumtetrasilikat ist zu beachten, dass, während für Kaliummetasilikat auf etwa 1 Teil Siliciumdioxyd 2 Teile Pottasche kommen, zu dessen Darstellung nicht mehr als die gleiche Menge Pottasche verwandt wird.

Erkl. 242. Durch Zusatz von Holzkohle bei der Darstellung von Kaliumtetrasilikat wird eine leichtere Zersetzung des kohlensauren Kaliums bewirkt. Letzteres zerfällt dabei ausserdem zum Teil nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + C = K_2O + 2CO$$

Kohlensaures Kalium — Kohlenstoff — Kaliumoxyd — Kohlenoxyd

in Kohlenoxyd und Kaliumoxyd, das sich mit dem überschüssigen Siliciumdioxyd gemäss der Gleichung:

$$K_2O + 4SiO_2 = K_2Si_4O_9$$

Kaliumoxyd — Siliciumdioxyd — Kaliumtetrasilikat

zu Kaliumtetrasilikat vereinigt.

Erkl. 243. Um leicht brennbare Gegenstände feuerfest d. h. unentzündbar zu machen, werden dieselben mit Kali- oder Natronwasserglaslösung bestrichen. Diese hinterlassen beim Eintrocknen einen ziemlich feuerbeständigen Ueberzug. Ausser als Schutzmittel gegen Feuer dient das Wasserglas noch für Holz als Konservierungsmittel gegen den sogen. Schwamm oder gegen Wurmfrass u. s. w.

Erkl. 244. Künstliche Steine, welche vorwiegend in England und Amerika in Anwendung kommen, werden in der Weise dargestellt, dass man Sand mit Wasserglaslösung durchfeuchtet, die so erhaltene plastische Masse in bestimmte Formen presst und alsdann in Chlorcalciumlösung taucht. Nach der Gleichung:

$$K_2Si_4O_9 + CaCl_2 = CaSi_4O_9 + 2KCl$$

Wasserglas — Chlorcalcium — Calciumtetrasilikat — Chlorkalium

bildet sich hierbei Calciumsilikat, welches die Sandkörner zu einer fest zusammenhängenden Masse, zu einem Stein, verkittet.

Auf der gleichen verkittenden Wirkung beruht auch die Anwendung des Wasserglases als Kitt für Glas und Porzellan.

Erkl. 245. Ebenso wie mit Wasserglas bestrichene Kalksteine nach dem Trocknen auf ihrer Oberfläche und mehr oder weniger tief ins Innere hinein steinhart werden, lassen sich auch zementierte Wände, an deren Aussenseite ja auch Calciumkarbonat entsteht, mittelst Wasserglas verkieseln; dieselben werden dadurch für Feuchtigkeit von innen undurchlässig,

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2$$

Siliciumdioxyd — Kaliumkarbonat — Kaliummetasilikat — Kohlendioxyd

verdrängt das Siliciumdioxyd hierbei aus einem Molekul Pottasche ein Molekul Kohlendioxyd und geht in Kaliummetasilikat über. Dasselbe bildet eine glasartige, an der Luft infolge von Wasseraufnahme zerfliessliche Masse [1] [„Kieselfeuchtigkeit"].

2). **Kaliumtetrasilikat** ($K_2Si_4O_9$) bildet sich [2] beim ca. sechsstündigen Erhitzen von 15 Teilen Quarz oder Sand, 10 Teilen Pottasche und 1 Teil Holzkohlenpulver [3]:

$$4SiO_2 + K_2CO_3 = K_2Si_4O_9 + CO_2$$

Kieselerde — Pottasche — Tetrakieselsaures Kalium — Kohlendioxyd

Um aus der erkalteten glasartigen Schmelze das reine Tetrasilikat abzuscheiden, löst man dieselbe in kochendem Wasser und versetzt die konzentrierte Lösung mit $^1/_4$ Volumen absoluten Alkohols. Dasselbe fällt alsdann in Form einer Gallerte aus, welche nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, Auswaschen mit wenig kaltem Wasser und Abpressen ein nunmehr in Wasser leicht lösliches, daher Wasserglas genanntes, Pulver darstellt. Wässerige Lösungen desselben trocknen an der Luft zu einer glasartigen Masse ein, welche sich jedoch nach dem Pulvern in Wasser wieder löst.

Das Kaliumtetrasilikat findet vielseitige Anwendung. Wie das analoge Natriumsalz, welches wegen seiner grösseren Billigkeit jetzt wohl häufiger benutzt wird, dient es hauptsächlich zur Bereitung feuerfester [4] Holz-, Leinwand-, Papier- und anderer Stoffe, zur Darstellung der sog. künstlichen Steine, als Kitt für Steine, Glas und Porzellan [5], zur Fixierung von Bildern in der Stereochromie [6] und in der Zeugdruckerei als Fixiermittel für Thonerde und andere Beizen auf Baumwolle

[1] Siehe Erkl. 241 c.
[2] „ „ 241 d.
[3] „ „ 242.
[4] „ „ 243.
[5] „ „ 244.
[6] „ „ 245.

so dass mittelst Mineralfarben aufgetragene Bilder oder Zeichnungen wesentlich geschützt sind. Werden diese aber ausserdem mittelst einer Staubspritze mit Wasserglaslösung bespritzt, so befinden sich jene Bilder nach dem Eintrocknen des äusseren Bewurfs zwischen zwei völlig undurchlässigen Schichten, wobei die Deutlichkeit und Schönheit der Zeichnungen keineswegs verringert ist, da einerseits Wasserglas als dünner Ueberzug völlig durchsichtig ist, andererseits durch diese Behandlungsweise die Bilder an Feuer gewinnen. Diese im Jahre 1846 von *Fuchs* in München erfundene Wandmalerei, deren praktische Verwertung von *Kaulbach* und *Schlotthauer* erkannt und durchgeführt wurde, wird gewöhnlich als Stereochromie bezeichnet (vom griechischen στερεος [stereós] = hart, fest, dauerhaft und χρωμα [chromá] = Farbe, also = Malerei mit dauerhaften Farben).

---

2). Ueber das Rubidium.

Symbol = Rb. Atomgewicht = 85. Einwertig.

1). Ueber das Vorkommen des Rubidiums im allgemeinen.

Frage 80. Was ist über das Vorkommen des Rubidiums in der Natur anzuführen?

Antwort. Da das Rubidium [1]) in allen Eigenschaften dem Kalium [2]) gleicht, so kann es, wie dieses, weder in freier Form noch als Oxyd in der Natur vorkommen. Mit anderen Elementen verbunden findet es sich dagegen sehr verbreitet, aber immer nur in äusserst geringen Mengen [3]), wiewohl es einen Bestandteil vieler wichtiger Mineralien und Gesteine bildet. Vor allem ist es im Stassfurter Carnallit, im Lepidolith [4]), in gewissen Gabbroarten [5]), im Basalt [6]), ferner in vielen Mineralwässern u. s. w. enthalten. Ausserdem kommt es, freilich nur spurenweise, fast überall in der oberen Erdschicht, der Ackererde, vor, aus der es auch in die Pflanzen [7]) übergeht.

Zu bemerken ist ferner, dass es stets in Gemeinschaft mit einem oder einigen der anderen Alkalimetalle angetroffen wird.

---

[1]) Siehe Erkl. 246.
[2]) „ Antw. der Frage 7.
[3]) „ Erkl. 247.
[4]) „ „ 248.
[5]) „ „ 248.
[6]) „ „ 248.
[7]) „ „ 249.

Erkl. 246. Die Bezeichnung „Rubidium“ rührt von dem lat. rubidus = dunkelrot her und ist darauf zurückzuführen, dass dieses Metall und seine Verbindungen Spektren liefern, in denen neben zwei violetten zwei besonders charakteristische rote Linien enthalten sind. Vermittelst der sog. Spektralanalyse wurde 1861 das Rubidium von *Kirchhoff* und *Bunsen* entdeckt, nachdem dieselben ein Jahr vorher (1860) auf gleichem Wege das Caesium aufgefunden hatten.

Erkl. 247. Die Rubidiumverbindungen kommen immer in so geringer Menge vor, dass nach der Auffindung obiger Spektrallinien *Bunsen* und *Kirchhoff* nicht weniger als 44000 k Dürkheimer Mineralwasser und 150 k Lepidolith verarbeiten mussten, um nur einige Gramme Rubidiumchlorid zu erhalten.

Erkl. 248. Lepidolith oder Lithionglimmer ist ein Kaliumaluminiumsilikat, in welchem das Kalium zum Teil durch Rubidium, Caesium, Lithium etc. vertreten ist. Die Zusammensetzung desselben ist nicht genau anzugeben. Gabbro ist ein aus Feldspat und Hornblende gemischtes Gestein; unter Basalt fasst man ähnliche Gesteinsarten zusammen, welche meistens durch gleichzeitige Anwesenheit von Magneteisenstein schwarz gefärbt sind.

Erkl. 249. Wegen der Löslichkeit der Rubidiumsalze in Wasser, werden diese mit Leichtigkeit von den Pflanzen der Ackerkrume entzogen. Darin liegt ferner der Grund, weshalb in allen Pflanzenaschen, sowie in der aus Rübenmelassenschlempe gewonnenen Pottasche, Rubidiumsalze enthalten sind.

---

2). Ueber die Darstellung des Rubidiums im allgemeinen.

Frage 81. Wie lässt sich in Kürze die Abscheidung des Rubidiums aus rubidiumhaltigen Mineralien oder Mineralwässern andeuten?

Antwort. Die Trennung des Rubidiums geschieht in der Weise, dass zunächst die Erdalkalien und Ammoniaksalze entfernt werden, die Lösung alsdann mit Salzsäure behandelt wird und schliesslich aus dieser salzsauren Lösung mittelst Platinchlorid [1]) Kalium, Rubidium und Caesium in Form ihrer schwer löslichen Platindoppelsalze niedergeschlagen werden. Letztere lassen sich aber leicht weiter trennen, da sie in Wasser verschieden löslich sind.

[1]) Siehe Erkl. 250.

Erkl. 250. Platinchloridlösungen erzeugen in wässerigen Lösungen der meisten Alkalichloride (mCl) Niederschläge, indem sich ein Molekul Platinchlorid ($PtCl_4$) mit 2 Molekulen Chlorid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Platinchlorid}}{PtCl_4} + \underset{\text{Alkalichlorid}}{2\,mCl} = \underset{\text{Alkalichlorplatinat}}{PtCl_6m_2}$$

zu „Alkalichlorplatinate“ genannten Doppelverbindungen umsetzt. Von diesen sind die Kalium-, Rubidium- und Caesium-, sowie die Ammoniumverbindung in Wasser schwer, die Natriumverbindung dagegen leicht löslich.

Frage 82. Wie wird metallisches Rubidium gewonnen?

Antwort. Man stellt das Rubidiummetall (Rb) auf ähnliche Weise [1]) wie Kalium dar. Praktisch wichtig ist nur seine Gewinnung durch Destillation von kohlensaurem Rubidium mit Kohle bei Glühhitze. Hierbei wird das Rubidiumkarbonat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Rubidiumkarbonat}}{Rb_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{2\,C} = \underset{\text{Rubidium}}{Rb_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3\,CO}$$

zu metallischem Rubidium reduziert, welches verdampft und sich dann in kleinen Kondensationsgefässen verdichtet.

[1]) Siehe Erkl. 251.

Erkl. 251. Auch durch Verkohlen des weinsauren Rubidiums und Glühen des Rückstandes unter Zusatz von Kohle kann Rubidium in gleicher Weise, wie Kalium aus weinsaurem Kalium, dem sog. Weinstein, dargestellt werden.

---

3). Ueber die Eigenschaften des Rubidiums im allgemeinen.

Frage 83. Was ist hinsichtlich der Eigenschaften des Rubidiums bemerkenswert?

Antwort. Das Rubidium [1]) ist im allgemeinen dem Kalium sehr ähnlich. In frischem Zustande besitzt das metallische

[1]) Siehe Erkl. 252.

Rubidium silberweissen Glanz und das spezifische Gewicht 1,52. Es ist also bedeutend schwerer als Kalium. Bei — 10° ist es noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38° und verwandelt sich beim Erhitzen bereits unter Glühtemperatur in einen grünlichblauen Dampf. An der Luft [1]) verändert es sich äusserst schnell, indem es infolge von Sauerstoff- und Kohlendioxydaufnahme an der Oberfläche in Oxyd bezw. Karbonat übergeht. In grösseren Stücken findet diese Umwandlung so energisch statt, dass nach kurzer Zeit meist Entzündung eintritt.

Auf Wasser [2]) geworfen verbrennt es mit violetter Flamme nach der Gleichung:

$$Rb_2 + H_2O = Rb_2O + H_2$$

Rubidium Wasser Rubidiumoxyd Wasserstoff

zu Rubidiumoxyd, welches indessen vom Wasser sofort weiter in Rubidiumhydroxyd:

$$Rb_2O + H_2O = 2RbOH$$

Rubidiumoxyd Wasser Rubidiumhydroxyd

verwandelt wird.

In Chlorgas, Brom-, Jod- und Schwefeldampf finden unter von Explosionen begleiteten Feuererscheinungen Umsetzungen statt zu Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelrubidium.

[1]) Siehe Erkl. 253.
[2]) „ „ 254.

Erkl. 252. Die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen dem Rubidium und Kalium und ihren beiderseitigen Verbindungen in chemischer Hinsicht besteht, tritt auch bei der spektralanalytischen Untersuchung in schönster Weise hervor. Beide Metalle und deren Verbindungen zeigen ähnliche charakteristische Linien am roten und blauen Ende, nur ist die Zahl derselben beim Rubidium eine grössere.

Erkl. 253. Die Veränderung, welche das metallische Rubidium an der Luft erleidet, kann durch die zwei Gleichungen:

$$2Rb_2 + O_2 = 2Rb_2O$$

Rubidium Sauerstoff Rubidiumoxyd

$$Rb_2O + CO_2 = Rb_2CO_3$$

Rubidiumoxyd Kohlendioxyd Rubidiumkarbonat

ausgedrückt werden.

Erkl. 254. Das Verhalten des Rubidiums gegen Wasser ist das gleiche wie dasjenige des Kaliums.

20). Ueber die Verbindungen des Rubidiums im allgemeinen.

Frage 84. Welche Verbindungen des Rubidiums sind bis jetzt genauer untersucht?

Antwort. Folgende Rubidiumverbindungen [1]) sind bis jetzt eingehender erforscht:

1). Rubidiumhydroxyd $= RbOH$,
2). „ nitrat $= RbNO_3$,
3). „ karbonat $= Rb_2CO_3$,
4). „ chlorid $= RbCl$,
5). „ bromid $= RbBr$,
6). „ jodid $= RbJ$,
7). „ sulfat $= Rb_2SO_4$,
8). „ pyroborat $= Rb_2B_4O_7$.

[1]) Siehe die Erkl. 255, 256 und 257.

Erkl. 255. Verbindungen des Rubidiums mit Wasserstoff sind nicht sicher bekannt.

Erkl. 256. Praktische Verwendung finden das Rubidium und seine Salze nicht.

1). Das **Rubidiumhydroxyd** [1]) oder Aetzrubidion (RbOH) entsteht:

a). durch Zersetzung von Rubidiumkarbonat mit gelöschtem Kalk (sog. Kalkmilch) nach der Gleichung:

$$Rb_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2RbOH + CaCO_3$$

Rubidiumkarbonat	Calciumhydroxyd	Rubidiumhydroxyd	Calciumkarbonat

b). durch Behandlung einer wässerigen Lösung von Rubidiumsulfat mit Barytwasser [2]), wobei entsprechend der Gleichung:

$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2RbOH + BaSO_4$$

Rubidiumsulfat	Barytwasser	Rubidiumhydroxyd	Baryumsulfat

neben unlöslichem Baryumsulfat eine Lösung von Rubidiumhydroxyd erhalten wird.

Selbstverständlich entsteht es auch:

c). bei der Zersetzung des Wassers durch metallisches Rubidium:

$$2H_2O + Rb_2 = 2RbOH + H_2$$

Wasser	Rubidium	Rubidiumhydroxyd	Wasserstoff

Das Rubidiumhydroxyd (RbOH) hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen als grauweisse, äusserst spröde Masse, welche bereits vor beginnender Rotglut schmilzt und beim stärkeren Erhitzen verdampft [3]). Es zerfliesst an feuchter Luft [4]) und löst sich in Wasser unter starker Selbsterwärmung zu einer Lauge, welche gleich stark ätzend, wie Kalilauge, wirkt. In Alkohol ist es ebenfalls löslich.

2). Das **Rubidiumnitrat** ($RbNO_3$) bildet sich, wenn Rubidiumkarbonatlösungen mit Salpetersäure zersetzt werden, entsprechend der Gleichung:

$$Rb_2CO_3 + 2HNO_3 = 2RbNO_3 + H_2O + CO_2$$

Rubidiumkarbonat	Salpetersäure	Rubidiumnitrat	Wasser	Kohlendioxyd

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht

[1]) Siehe Erkl. 258.
[2]) „ „ 259.
[3]) „ „ 260.
[4]) „ „ 261.

Erkl. 257. Die Verbindungen des Rubidiums gleichen denen des Kaliums völlig. Zwischen den kristallisierten Salzen besteht Isomorphie [von dem griechischen ἰσόμορφος (isomorphos) = gleichgestaltig], worunter man die von *Mitscherlich* im Jahre 1819 entdeckte Erscheinung versteht, dass Körper von ähnlicher chemischer Zusammensetzung, z. B. Kalium- und Rubidiumsalze, auch annähernd gleiche Kristallformen besitzen.

Erkl. 258. Rubidiumoxyd (Rb_2O) ist noch nicht in reiner Form erhalten worden.

Erkl. 259. Barytwasser ist eine Lösung von Baryumhydroxyd (BaO_2H_2) in Wasser. Dasselbe dient (neben dem Baryumchlorid) sehr häufig zur Abscheidung der Schwefelsäure aus löslichen Sulfaten, wobei letztere in Hydroxyde übergeführt werden.

Erkl. 260. Rubidiumhydroxyd lässt sich bereits beim Erhitzen über der gewöhnlichen Bunsenflamme verdampfen.

Erkl. 261. Rubidiumhydroxyd nimmt, wie das Aetzkali, beim Liegen an der Luft begierig Kohlendioxyd und Wasser auf, wobei es zu einer rubidiumkarbonathaltigen Rubidionlauge zerfliesst:

$$2RbOH + CO_2 = Rb_2CO_3 + H_2O$$

Rubidiumhydroxyd	Kohlendioxyd	Rubidiumkarbonat	Wasser

$$RbOH + xH_2O = (RbOH + xH_2O)$$

Rubidiumhydroxyd	Wasser	Wässerige Rubidiumhydroxydlösung

löslich und kristallisiert [1]) daraus in glänzenden sechsseitigen Prismen. Schon vor Glühtemperatur beginnt es zu schmelzen; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich unter Sauerstoffentwickelung.

3). Das **kohlensaure Rubidium** oder Rubidiumkarbonat (Rb_2CO_3) wird am bequemsten gewonnen, wenn man eine wässerige Rubidiumhydroxydlösung mit Ammoniumkarbonat [2]) versetzt und das Gemisch zur Trockne verdampft. Es bildet sich hierbei im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Rubidium-hydroxyd}}{2RbOH} + \underset{\text{Ammonkarbonat}}{(NH_4)_2CO_3} = \underset{\text{Rubidium-karbonat}}{Rb_2CO_3} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{2NH_4OH}$$

und bleibt zurück, während sich das Ammoniumhydroxyd verflüchtigt.

Das kohlensaure Rubidium kristallisiert beim langsamen Verdampfen seiner wässerigen Lösungen in undeutlich kristallinischen, wasserhaltigen Massen, welche beim Erhitzen zunächst im Kristallwasser schmelzen und schliesslich in ein weisses Pulver zerfallen. Dieses zerfliesst an feuchter Luft wieder schnell und löst sich [3]) in Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Beim längeren Aufbewahren in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre verwandelt es sich sehr rasch in „saures kohlensaures Rubidium" od. „Rubidiumbikarbonat" ($RbHCO_3$), dessen Entstehung der Gleichung:

$$\underset{\text{Rubidium-karbonat}}{Rb_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Rubidium-bikarbonat}}{2RbHCO_3}$$

entspricht [4]).

4). Das **Rubidiumchlorid** oder Chlorrubidium (RbCl) entsteht bei der Behandlung von Rubidiumhydroxyd oder Rubidiumkarbonat mit Chlorwasserstoffsäure im Sinne der Gleichungen:

[1]) Siehe Erkl. 262.
[2]) " " 263.
[3]) " " 264.
[4]) " " 265 und 266.

Erkl. 262. Das salpetersaure Rubidium ist dem Kalisalpeter isomorph; wie dieser, besitzt es auch die Eigenschaft, in den Kristallen Wasser einzuschliessen. Beide unterscheiden sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, indem 100 Teile Wasser von 10° 43,5 Teile Rubidium-, jedoch nur 21 Teile Kaliumnitrat zu lösen vermögen.

Erkl. 263. In den sog. Ammonverbindungen ist das zusammengesetzte einwertige Radical NH_4 = Ammon enthalten, welches die gleiche Rolle spielt, wie die einwertigen metallischen Elemente Kalium, Natrium etc. So entspricht z. B. dem Kaliumchlorid (KCl) das Ammoniumchlorid (NH_4Cl), dem Kaliumhydroxyd (KOH) das Ammoniumhydroxyd (NH_4OH) u. s. w. Letzteres bildet sich beim Auflösen des Ammoniaks in Wasser. Die auf diese Weise entstehende Lösung, der sog. Salmiakgeist, ist bereits ausführlich im ersten Teile dieses Lehrbuchs besprochen.

Erkl. 264. In Alkohol ist Rubidiumkarbonat sehr schwer löslich, während das ihm sonst ähnliche Caesiumkarbonat sich leicht darin löst.

Erkl. 265. Die Eigenschaften des Rubidiumkarbonats und sauren kohlensauren Rubidiums entsprechen wiederum genau denjenigen, welche für die analogen Kaliverbindungen angegeben sind.

Erkl. 266. Das saure kohlensaure Rubidium oder Rubidiumbikarbonat ($RbHCO_3$) kristallisiert beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösungen in glänzenden Prismen, welche an der Luft beständig sind und nur schwache alkalische Reaktion besitzen. In fester Form oder in Lösungen erhitzt, zersetzt es sich überaus leicht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Saures kohlensaures Rubidium}}{2RbHCO_3} = \underset{\text{Rubidium-karbonat}}{Rb_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2}$$

unter Entweichen von Kohlendioxyd in Rubidiumkarbonat und Wasser.

$$RbOH + HCl = RbCl + H_2O$$

Rubidiumhydroxyd, Salzsäure, Rubidiumchlorid, Wasser

$$Rb_2CO_3 + 2HCl = 2RbCl + H_2O + CO_2$$

Rubidiumkarbonat, Salzsäure, Rubidiumchlorid, Wasser, Kohlendioxyd

Das Chlorrubidium [1]) kristallisiert aus Wasser (beim langsamen Verdunsten) in glänzenden, luftbeständigen Würfeln, welche beim Erhitzen verknistern (dekrepitieren), bei beginnender Glühhitze bereits schmelzen und schliesslich verdampfen. In Wasser ist es äusserst, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Wird eine wässerige Lösung dieses Salzes mit Platinchloridlösung versetzt, so entsteht nach der Gleichung:

$$2RbCl + PtCl_4 = Rb_2PtCl_6$$

Rubidiumchlorid, Platinchlorid, Rubidiumplatinchlorid

ein Niederschlag von Rubidiumplatinchlorid, welches dem entsprechenden Kaliumdoppelsalz ganz ähnlich ist [2]).

5). Das **Rubidiumbromid** oder Bromrubidium (RbBr) wird durch Zersetzung von Rubidiumkarbonat mittelst Bromwasserstoffsäure erhalten:

$$Rb_2CO_3 + 2HBr = 2RbBr + H_2O + CO_2$$

Rubidiumkarbonat, Bromwasserstoffsäure, Bromrubidium, Wasser, Kohlendioxyd

Es bildet glänzende, luftbeständige Würfel, welche scharf salzig schmecken und in Wasser sehr leicht löslich sind.

6). Das **Rubidiumjodid** [3]) oder Jodrubidium (RbJ) entsteht in gleicher Weise, wenn Rubidiumkarbonatlösungen mit Jodwasserstoffsäure zersetzt werden:

$$Rb_2CO_3 + 2HJ = 2RbJ + H_2O + CO_2$$

Rubidiumkarbonat, Jodwasserstoffsäure, Rubidiumjodid, Wasser, Kohlendioxyd

---

[1]) Siehe Erkl. 267.
[2]) „ „ 268.
[3]) „ „ 269.

Erkl. 267. Von Halogensauerstoffverbindungen des Rubidiums sind das „chlorsaure Rubidium“ oder „Rubidiumchlorat“ ($RbClO_3$) und das „überchlorsaure Rubidium“ oder „Rubidiumperchlorat“ ($RbClO_4$) dargestellt.

Ersteres bildet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen von Rubidiumsulfat und chlorsaurem Baryum nach der Gleichung:

$$Rb_2SO_4 + Ba(ClO_3)_2 = 2RbClO_3 + BaSO_4$$

Rubidiumsulfat, Baryumchlorat, Rubidiumchlorat, Baryumsulfat

Aus Wasser kristallisiert es in kleinen, weissen, an der Luft beständigen Prismen von salzigkühlendem Geschmack. Beim Erhitzen zerfällt es (wie das Kaliumchlorat) nach der Gleichung:

$$2RbClO_3 = 2RbCl + 3O_2$$

Rubidiumchlorat, Rubidiumchlorid, Sauerstoff

in Chlorid unter Sauerstoffentwickelung.

Das überchlorsaure Rubidium oder Rubidiumperchlorat ($RbClO_4$) lässt sich durch Zersetzung einer wässerigen Rubidiumkarbonatlösung mittelst wässeriger Ueberchlorsäurelösung entsprechend der Gleichung:

$$Rb_2CO_3 + 2HClO_4 = 2RbClO_4 + H_2O + CO_2$$

Rubidiumkarbonat, Ueberchlorsäure, Rubidiumperchlorat, Wasser, Kohlendioxyd

gewinnen.

Es kristallisiert in kleinen, glänzenden, rhombischen Kristallen, welche beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Rubidiumchlorid verwandelt werden:

$$RbClO_4 = RbCl + 2O_2$$

Rubidiumperchlorat, Rubidiumchlorid, Sauerstoff

Erkl. 268. Ausser mit Platinchlorid [1]) vermag das Chlorrubidium sich noch mit einer Reihe anderer Chloride, z. B. Antimon- und Eisenchlorid, zu gut kristallisierenden Doppelverbindungen, wie Rubidiumantimonchlorid ($6RbCl + SbCl_3$) und Rubidiumeisenchlorid ($6RbCl + Fe_2Cl_6$) zu vereinigen.

Erkl. 269. Von den Brom- und Jodoxysäuren sind bislang Rubidiumsalze noch nicht dargestellt.

---

[1]) Siehe Erkl. 250.

Aehnlich der Bromverbindung, kristallisiert es in luftbeständigen, glänzenden Würfeln, welche stark salzigen Geschmack besitzen und in Wasser noch löslicher sind als die Bromverbindung.

7). Das **Rubidiumsulfat** oder neutrale schwefelsaure Rubidium [1] [Rb_2SO_4], welches beim Neutralisieren von Rubidiumhydroxyd- oder Rubidiumkarbonatlösung mittelst Schwefelsäure nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Rubidiumhydroxyd}}{2RbOH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Rubidiumsulfat}}{Rb_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Rubidiumkarbonat}}{Rb_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Rubidiumsulfat}}{Rb_2SO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erhalten wird, bildet grosse, glänzende, rhombische Kristalle, welche mit denen des Kaliumsulfats isomorph sind.

Das schwefelsaure Rubidium ist in Wasser sehr leicht löslich, zerknistert beim Erhitzen und verflüchtigt sich schliesslich in höherer Temperatur.

8). Das **borsaure Rubidium**. zweifach borsaure Rubidium oder Rubidiumpyroborat ($Rb_2B_4O_7 + 6H_2O$) wird erhalten, wenn man heisse, wässerige, konzentrierte Lösungen von Borsäure und Rubidiumkarbonat vermischt.

$$\underset{\text{Borsäure}}{4H_3BO_3} + \underset{\text{Rubidiumkarbonat}}{Rb_2CO_3} = \underset{\text{Rubidiumpyroborat}}{Rb_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Es kristallisiert in kleinen, luftbeständigen, wasserhaltigen, rhombischen Prismen von der Zusammensetzung ($Rb_2B_4O_7 + 6H_2O$), besitzt laugenhaften Geschmack und ist in heissem Wasser sehr leicht löslich.

[1]) Siehe Erkl. 270.
[2]) „ „ 271.

Erkl. 270. Ausser dem neutralen Rubidiumsulfat existieren noch das pyroschwefelsaure Rubidium oder Rubidiumpyrosulfat ($Rb_2S_2O_7$) und das saure schwefelsaure Rubidium ($RbHSO_4$).

Ersteres entsteht, wenn Rubidiumkarbonat mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die Lösung verdampft und der Rückstand bis zur Rotglut erhitzt wird:

$$\underset{\text{Rubidiumkarbonat}}{Rb_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Rubidiumpyrosulfat}}{Rb_2S_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von Rubidiumpyrosulfat scheidet sich saures schwefelsaures Rubidium aus, das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rubidiumpyrosulfat}}{Rb_2S_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Saures schwefelsaures Rubidium}}{2RbHSO_4}$$

entsteht.

Dasselbe bildet kleine, rhombische Prismen, schmilzt bei beginnender Glühhitze, indem es gleichzeitig Wasser verliert und nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Saures schwefelsaures Rubidium}}{2RbHSO_4} = \underset{\text{Rubidiumpyrosulfat}}{Rb_2S_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in Rubidiumpyrosulfat übergeht.

Erkl. 271. Zu erwähnen ist die folgende Beobachtung von *Lucanus*, dass, trotz der so überaus grossen Aehnlichkeit zwischen den Rubidium- und Kaliumverbindungen, hinsichtlich der Pflanzenernährung das Kalium durch Rubidium nicht vertreten werden kann, dass sogar bei vollständiger Entfernung aller Kaliumverbindungen Rubidiumsalze auf den Pflanzenorganismus geradezu schädlich wie Gifte wirken. — Die Caesiumverbindungen zeigen das gleiche Verhalten wie die Rubidiumverbindungen.

3). Ueber das Caesium.

Symbol = Cs. Atomgewicht = 133. Einwertig.

Ueber die Verbreitung, Gewinnung und Eigenschaften des Caesiums im allgemeinen.

Frage 85. Wie kommt das Caesium in der Natur vor?

Antwort. Das Caesium[1]) bildet, wie bereits erwähnt, den steten Begleiter des Rubidiums. Im freien Zustande oder als Oxyd kann auch dieses Metall nicht vorkommen. Neben Rubidium findet es sich in einer Reihe weit verbreiteter Mineralien, wie den Lepidolithen, Feldspaten u. s. w., ferner in Gesteinen, z. B. Granit, im Carnallit, sowie in zahlreichen Sool- und Mineralwässern. Die Menge des in den aufgeführten Fällen vorhandenen Caesiums ist — bis auf wenige Ausnahmen[2]) — eine äusserst geringe und steht zumeist hinter der des Rubidiums[3]) noch weit zurück.

[1]) Siehe Erkl. 272.
[2]) „ „ 273.
[3]) „ „ 274 und 275.

Erkl. 272. Das Caesium ist das erste durch die Spektralanalyse entdeckte Element. Es wurde in bestimmten Salzen von *Bunsen* in Gemeinschaft mit *Kirchhoff* 1860 aufgefunden. Die von diesen Forschern gegebene Bezeichnungsweise „Caesium“ (von dem lateinischen caesius = blau, wie der Himmel) ist darauf zurückzuführen, dass alle flüchtigen Caesiumverbindungen selbst bei Gegenwart anderer Alkalimetalle ein Spektrum liefern, welches durch zwei sehr scharfe, blaue Linien charakterisiert ist.

Erkl. 273. In grosser Menge findet sich das Caesium (bis ca. 34% Caesiumoxyd) in dem Mineral Pollux, einem Bestandteile des Elbaer Granits.

Erkl. 274. Die Trennung des Caesiums vom Rubidium geschieht durch Ueberführung ihrer Verbindungen in die entsprechenden Alaune, d. h. Doppelverbindungen der Sulfate mit Aluminiumsulfat. Von diesen ist der Rubidiumalaun [$RbAl(SO_4)_2 + 12H_2O$] etwa 3,7 mal leichter löslich in Wasser als der Caesiumalaun [$CsAl(SO_4)_2 + 12H_2O$].

---

21). Ueber die Verbindungen des Caesiums im allgemeinen.

Frage 86. Welche Verbindungen des Caesiums sind genauer untersucht?

Antwort. Folgende Caesiumverbindungen[1]) sind bis jetzt eingehend studiert:

1). Caesiumhydroxyd = $CsOH$,
2). „ nitrat = $CsNO_3$,
3). „ karbonat = Cs_2CO_3,
4). „ chlorid = $CsCl$,
5). „ sulfat = Cs_2SO_4.

1). Das **Caesiumhydroxyd,** Caesiumoxydhydrat oder Aetzcaesion ($CsOH$) ist analog wie das Rubidion durch Einwirkung von Calciumhydroxyd (sogen. gelöschtem Kalk) auf Caesiumkarbonat entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 275.

Erkl. 275. Das Caesium in metallischem Zustande ist noch nicht dargestellt. Die Versuche, auf elektrolytischem Wege dasselbe zu gewinnen, scheiterten vor allem daran, dass wegen der Seltenheit caesiumreicherer Mineralien grössere Mengen von Caesiumverbindungen nicht zu Gebote standen.

Interessant ist aber das Caesiumamalgam, welches man auf folgende Weise dargestellt hat: Von den aus Platindrähten bestehenden Polen einer elektrischen Batterie lässt man den negativen in Quecksilber tauchen, welches von der zu elektrolysierenden Caesiumsalz-, z. B. Caesiumchloridlösung, bedeckt ist. Das durch den Strom abgeschiedene Caesium verbindet sich sofort mit dem Quecksilber zu dem Caesiumamalgam, welches eine silberweisse kristallinische

Masse bildet. An der Luft ist aber auch diese Legierung nicht beständig, da das in letzterer enthaltene Caesium sehr schnell durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird. Da Caesiumamalgam sich leichter als Rubidiumamalgam zersetzt, Kalium- und Natriumamalgam an trockner Luft ziemlich beständig sind, ist der metallische sog. positive Charakter des Caesiums gegenüber dem des Rubidiums, Kaliums und Natriums am stärksten.

Erkl. 276. Der beim Glühen von Caesiumnitrat gewonnene, zum grössten Teile aus salpetrigsaurem Caesium bestehende Rückstand enthält stets etwas Caesiumhydroxyd, welches durch teilweise Zersetzung des Nitrits durch die atmosphärische Feuchtigkeit entsprechend der Gleichung:

$$CsNO_2 + HOH = CsOH + NO_2H$$

Caesiumnitrit	Wasser	Caesiumhydroxyd	Salpetrigsäure

entstanden ist.

$$Cs_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2CsOH + CaCO_3$$

Caesiumkarbonat	Calciumhydrat = gelöschter Kalk	Caesiumhydroxyd	Calciumkarbonat

dargestellt worden.

Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen hinterbleibt es als grauweisse, vor der Glühhitze schmelzende Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich in Wasser (unter Selbsterwärmung) zu sog. Caesionlauge löst, auch in Alkohol löslich ist und im übrigen die gleichen Eigenschaften wie Kaliumhydroxyd besitzt.

2). Das **salpetersaure Caesium** oder Caesiumnitrat ($CsNO_3$) wird am einfachsten durch Neutralisieren von wässerigen Caesiumkarbonatlösungen mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Seine Bildung verläuft nach der Gleichung:

$$Cs_2CO_3 + 2HNO_3 = 2CsNO_3 + H_2O + CO_2$$

Caesiumkarbonat	Salpetersäure	Caesiumnitrat	Wasser	Kohlendioxyd

Es bildet kleine, wasserfreie, prismatische, hexagonale Kristalle, ist in Wasser und Alkohol weniger leicht löslich als Kalisalpeter, schmilzt bereits vor Rotglut und gibt bei weiterem Erhitzen Sauerstoff ab, indem es zum Teil in salpetrigsaures Caesium übergeht [1]):

$$2CsNO_3 = 2CsNO_2 + O_2$$

Caesiumnitrat	Caesiumnitrit	Sauerstoff

3). Das **Caesiumkarbonat** oder kohlensaure Caesium (Cs_2CO_3) wird in gleicher Weise, wie das entsprechende Rubidiumsalz beim Verdampfen wässeriger Caesiumhydroxyd- und Ammonkarbonatlösungen nach der Gleichung:

$$2CsOH + (NH_4)_2CO_3 = Cs_2CO_3 + 2NH_4OH$$

Caesiumhydroxyd	Ammoniumkarbonat	Caesiumkarbonat	Ammoniumhydroxyd

gewonnen.

Es bildet wasserhaltige, leicht zerfliessliche Kristalle oder in wasserfreier Form

[1]) Siehe Erkl. 276.

weisse, bei Rotglut schmelzende Massen, die äusserst hygroskopisch sind. Seine wässerigen Lösungen reagieren stark alkalisch. In Alkohol ist es sehr leicht löslich [1]).

Erkl. 277. Im Gegensatze zum Caesiumkarbonate ist das kohlensaure Rubidium in Alkohol schwer löslich. Auf dieser verschiedenen Löslichkeit der Karbonate beruht eine zweite [1]) Methode der Trennung des Caesiums vom Rubidium in ihren Verbindungen.

4). Das **Chlorcaesium** oder Caesiumchlorid (CsCl) gleicht dem Rubidiumchlorid in jeder Hinsicht und wird beim Neutralisieren wässeriger Aetzcaesionlösung mittelst Salzsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Caesiumhydroxyd}}{CsOH} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Caesiumchlorid}}{CsCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erhalten. Wie das Rubidiumchlorid [2]) kristallisiert es in Würfeln, löst sich leicht in Wasser, schmilzt vor Rotglut und verdampft bei höherer Temperatur.

Erkl. 278. Wie *Bunsen* beobachtet hat, wird Caesiumchlorid beim Schmelzen an feuchter Luft leicht alkalisch, was darauf zurückzuführen ist, dass eine teilweise Zersetzung des Chlorids durch Wasser zu Caesionhydrat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Caesiumchlorid}}{CsCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Caesiumhydroxyd}}{CsOH} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl}$$

stattfindet.

5). Das **Caesiumsulfat** oder schwefelsaure Caesium [3]) $[Cs_2SO_4]$ wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aetzcaesionlauge erhalten:

$$\underset{\text{Caesiumhydroxyd}}{2CsOH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Caesiumsulfat}}{Cs_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Aus Wasser kristallisiert dasselbe in wasserfreien, luftbeständigen Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Erkl. 279. Wie das Rubidiumchlorid vermag auch Chlorcaesium Doppelverbindungen mit anderen Chloriden zu bilden, welche jedoch nur theoretisches Interesse besitzen.

Erkl. 280. Saures Caesiumsulfat $(CsHSO_4)$ und Caesiumpyrosulfat $(Cs_2S_2O_7)$ entstehen in gleicher Weise wie die entsprechenden Rubidiumverbindungen [2]), sind aber bislang nicht näher untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 277.
[2]) „ „ 278 und 279.
[3]) „ „ 280.

[1]) Siehe Erkl. 274.
[2]) „ „ 270.

4). Ueber das Natrium.

Symbol = Na. Atomgewicht = 23. Einwertig.

1). Ueber das Vorkommen des Natriums im allgemeinen.

Frage 87. Wie findet sich das Natrium in der Natur?

Antwort. Das Natrium [1]), welches dem Kalium äusserst ähnlich ist, kann, wie dieses [2]), weder in freier Form, d. i. als Metall, noch als Oxyd vorkommen. In Verbindungen mit anderen Elementen

Erkl. 281. Das Natrium wird auch noch: „Natrum“, „Natronium“ und „Natronmetall“ genannt. Im Englischen und Französischen führt es hauptsächlich den Namen „Sodium“.

[1]) Siehe Erkl. 281.
[2]) „ Antw. auf Frage 7.

findet es sich dagegen in überaus grossen Mengen sowohl im Mineralreiche, wie auch im Pflanzen- und Tierreiche, weit verbreitet

Besonders wichtig ist seine Verbindung mit dem Halogen Chlor, das Chlornatrium oder Steinsalz, welches im Meerwasser, in den Salzsoolen, in zahlreichen Mineral- und Quellwassern, sowie namentlich in den verschiedensten Steinsalzlagern (bei Wieliczka, Stassfurt etc.) enthalten ist. Von grosser Bedeutung ist ferner das natürliche Vorkommen des Nitrats als sogen. Chilesalpeter in Peru und Chile. Ferner bildet es einen wichtigen Bestandteil vieler Silikate, in welchen es entweder allein, z. B. im Albit- oder Natronfeldspat, Labrador [1]) etc., oder mit Kalium, Calcium und anderen Erdalkalimetallen vorkommt [2]). Auch in dem Ackerboden, welcher durch allmählichen Zerfall [3]) dieser und ähnlicher gesteinsbildender Mineralien entstanden ist, sind daher Natriumsalze enthalten, die wegen ihrer Löslichkeit weiter von den darauf wachsenden Pflanzen [4]) aufgenommen werden und so auch an dem Aufbau der letzteren — freilich in weit geringerem Masse als die Kaliumsalze — Teil nehmen. Dagegen sind die Seepflanzen infolge des im Meerwasser enthaltenen Chlornatriums sehr reich an Natriumverbindungen. In höherem Grade als die Verbindungen des Kaliums finden sich schliesslich die des Natriums im tierischen Körper, von welchem dieselben neben Kaliumsalzen mit den Pflanzen aufgenommen, von dem aber vorwiegend die schwerer löslichen Natriumverbindungen zurückgehalten werden.

[1]) Siehe Erkl. 282.
[2]) „ „ 283.
[3]) „ „ 284.
[4]) „ „ 285.

Erkl. 282. Der Albit oder Natronfeldspat entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Orthoklas oder Kalifeldspat [1]) und ist ein Natriumaluminiumsilikat von der Formel $NaAlSi_3O_8$; der Labrador besteht aus wechselnden Mengen von Natriumaluminium- und Calciumaluminiumsilikat ($NaAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_4O_{16}$).

Erkl. 283. Von geringerer Wichtigkeit ist das natürliche Vorkommen des Kryoliths, einer Doppelverbindung von Aluminium- mit Natriumfluorid ($AlFl_3, 3NaFl$) und das des Borax oder Tinkals ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$).

Erkl. 284. Ueber den durch die Atmosphärilien bedingten Zerfall der Gesteine, welche unsere Gebirge zusammensetzen, vgl. Erkl. 19. In gleicher Weise, wie der Orthoklas, zersetzt sich hierbei auch der Natronfeldspat, indem nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natronfeldspat (Albit)}}{2NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Thon}}{H_2Al_2Si_2O_8} + \underset{\text{Siliciumdioxyd}}{4SiO_2}$$

neben Thon und Kieselerde (Siliciumdioxyd) Natriumkarbonat entsteht.

Erkl. 285. *Lucanus* hat durch Versuche festgestellt, dass Natriumverbindungen bei gänzlichem Fehlen der Kalisalze auf die Dauer das Wachstum der Pflanzen nicht zu unterhalten vermögen. Ob aber Natriumsalze für die Vegetation der Pflanzen ganz entbehrlich sind, ist bis jetzt nicht sicher erwiesen.

[1]) Siehe Erkl. 19.

2). Ueber die Darstellung des Natriums im allgemeinen.

Frage 88. Wie wird metallisches Natrium gewonnen?

Antwort. Das metallische Natrium lässt sich nach folgenden Methoden gewinnen, welche den bei der Darstellung des Kaliums angegebenen analog sind:

1). durch elektrolytische Zersetzung des Natriumhydrats, welches in Wasserstoff, Sauerstoff und metallisches Natrium zerlegt wird [1]); letzteres scheidet sich in Form kleiner Metallkügelchen am negativen Pol neben Wasserstoff aus.

2). wenn ein Gemenge von Natriumhydrat und Eisen [2]) bis zur Weissglut erhitzt wird, bei welcher das Eisen grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als das Natrium, so dass es sich mit dem Sauerstoff des Aetznatrons unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung und unter Freiwerden von Natrium vereinigt, entsprechend der Gleichung:

$$3NaOH + 2Fe = Fe_2O_3 + Na_3 + H_3$$

Natrium-hydroxyd	Eisen	Eisen-oxyd	Natrium	Wasser-stoff

Von praktischer Bedeutung ist indessen nur die Gewinnung des Natriums

3). aus Natriumkarbonat durch Glühen mit Kohle [3]) bei Weissglut; die Kohle reduziert das Karbonat unter Bildung von Kohlenoxyd, entsprechend der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + C_2 = Na_2 + 3CO$$

Natrium-karbonat	Kohle	Natrium	Kohlenoxyd

[1]) Siehe Erkl. 286.
[2]) „ „ 287.
[3]) „ „ 288 und 289.

Erkl. 286. Nachdem *Davy* 1807 das Kaliumhydroxyd zerlegt und auf diesem Wege metallisches Kalium entdeckt hatte, gelang es ihm bald darauf (1808), in analoger Weise das Natrium darzustellen. Zu bemerken ist, dass die elektrolytische Zersetzung des Aetznatrons weniger leicht als die des Aetzkalis erfolgt.

Erkl. 287. Auch die Darstellung des Natriums aus seinem Hydroxyd mittelst glühenden Eisens rührt von *Gay-Lussac* und *Thénard* [1]) her. Nach ihren Angaben wird wegen der langsameren Verdampfbarkeit des Natriums dem Natriumhydrat zweckmässig Kalihydrat beigemischt. Durch das leichter verdampfende Kalium wird alsdann auch das Natrium in die Vorlagen mitgerissen. Lässt man die auf diese Weise in den mit Steinöl gefüllten Vorlagen kondensierten Gemische, welche aus einer Legierung von Kalium und Natrium bestehen, unter einer dünnen Schicht Petroleum einige Zeit an der Luft stehen, so wird das Kalium langsam, aber vollständig oxydiert, während das Natrium unverändert bleibt.

Erkl. 288. Zur Gewinnung des metallischen Natriums durch Glühen von Soda mit Kohle dienen Oefen von der gleichen Konstruktion, wie sie bei der Darstellung des Kaliums [2]) benutzt werden.

Als Reduktionsmittel kann Holzkohle verwandt werden; geeigneter sind indessen Steinkohlen, weil von den bei ihrer Verkohlung entstehenden Gasen die Natriumdämpfe schneller in die Vorlagen übergeführt werden. Dem aus Soda und Kohle bestehenden Gemische wird zweckmässig Kreide hinzugesetzt, um so eine Trennung der leicht schmelzenden Soda von der Kohle zu vermeiden, was dadurch ermöglicht wird, dass die Schmelze infolge der Beimischung von Calciumkarbonat auch bei höherer Temperatur breiig bleibt, also sich nicht entmischen kann.

Erkl. 289. Da das Natriumkarbonat ein äusserst billiges Handelsprodukt ist und durch die Kohle leichter, d. i. bei niedrigerer Temperatur, als Kaliumkarbonat zersetzt wird, jene bei der Kaliumgewinnung entstehende lästige Doppelverbindung von Kohlenoxyd mit Metall hier überhaupt nicht entsteht, so ist diese Darstellung des Natriums aus Soda und Kohle nur mit geringen Unkosten verknüpft und ausserdem völlig gefahrlos.

[1]) Siehe Erkl. 22.
[2]) „ „ 23.

3). Ueber die Eigenschaften des Natriums im allgemeinen.

Frage 89. Was ist über die Eigenschaften des Natriums erwähnenswert?

Antwort. Das metallische Natrium bildet ein auf frischer Schnittfläche silberweisses, das Kalium noch an Glanz übertreffendes, Metall [1]) vom spezifischen Gewichte 0,97 bis 0,98. An der Luft verändert [2]) es sich in gleicher Weise wie Kalium, wenn auch langsamer als letzteres; dabei geht es unter Sauerstoff- und Kohlendioxydaufnahme an der Oberfläche in Oxyd bezw. Karbonat über.

Es ist bei — 20° hart, bei gewöhnlicher Temperatur knetbar, wie Wachs, und erst gegen 95° flüssig. Bei Rotglut verflüchtigt sich das Natrium in farblosen Dämpfen. Unter bestimmten Bedingungen kann es auch kristallisiert (in Würfeln oder Tetraëdern) erhalten werden. Gegen Wasser verhält es sich genau wie Kalium, indem es dasselbe unter Wasserstoffentwickelung zersetzt; hierbei tritt Entzündung aber nur dann ein, wenn das Wasser auf ca. 60° erwärmt oder die Bewegung der auf dem Wasser rotierenden Metallkugel gehemmt wird. Die chemische Verwandtschaft des Natriums zu den Halogenen, dem Schwefel und zu anderen Elementen ist fast ebenso gross wie die des Kaliums.

[1]) Siehe Erkl. 290.
[2]) „ „ 291.

Erkl. 290. Das Spektrum des Natriums und seiner Verbindungen zeigt nur eine, aber sehr glänzende gelbe Linie, welche an der gleichen Stelle liegt, wie die Linie D des Sonnenspektrums.

Erkl. 291. Die Veränderung des Natriums an der Luft nimmt folgenden Verlauf. Zunächst wird durch den atmosphärischen Sauerstoff das Metall nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natrium}}{Na_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O}$$

zu Natriumoxyd oxydiert, welches sich alsdann weiter mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Natriumkarbonat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3}$$

vereinigt.

Diesem Prozesse läuft meistens noch ein dritter parallel, indem nämlich die Wasserdämpfe der atmosphärischen Luft einen Teil des Metalls resp. des vorher gebildeten Oxyds in Hydrat überführen:

$$\underset{\text{Natrium}}{2Na} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH}$$

4). Ueber die Verwendung des Natriums im allgemeinen.

Frage 90. Welche praktische Verwendung findet das Natrium im allgemeinen?

Antwort. Auf der überaus grossen Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff, zu den Halogenen etc. beruht die vielseitige Anwendung dieses Metalls. Einerseits dient es (hauptsächlich) zur Reduktion [1]) gewisser Oxyde, d. h. zur Abscheidung des Metalls oder Metalloids aus letzteren, andererseits wird es zur Zersetzung einer Anzahl von Chloriden, besonders Metallchloriden [2]), verwandt, aus denen auf diese Weise ebenfalls das darin enthaltene Metall isoliert wird.

[1]) Siehe Erkl. 292 und 293.
[2]) „ „ 294.

Erkl. 292. Als Reduktionsmittel findet das Natrium wegen seines geringeren Preises gegenüber dem Kalium eine weit ausgedehntere Verwendung als dieses. Nur ist zu bemerken, dass die Umsetzungen mit Natrium im allgemeinen eine etwas höhere Temperatur erfordern und weniger lebhaft verlaufen.

Erkl. 293. Als Beispiel für die Reduktion von Oxyden mittelst Natriums sei die Gewinnung des Bors aus Bortrioxyd erwähnt, welche der Gleichung:

$$\underset{\text{Bortrioxyd}}{4B_2O_3} + \underset{\text{Natrium}}{3Na_2} = \underset{\text{Natriummetaborat}}{6NaBO_2} + \underset{\text{Bor}}{B_2}$$

entspricht.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

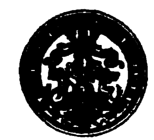
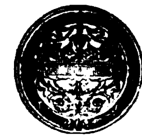
der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

736. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 735. — Seite 97—112. Mit 1 Figur.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 735. — Seite 97—112. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben** aus dem **Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie**, des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues**, des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst Angabe und **Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang von ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16**, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. Die Verlagshandlung.

Erkl. 294. An Stelle des Kaliums verwendet man auch bei der Zersetzung der aus Aluminium- und Natriumchlorid bestehenden Doppelverbindung meist das billigere Natrium.

Durch Zusammenschmelzen von trockenem Magnesiumchlorid mit Natrium bei Gegenwart gewisser Flussmittel wird metallisches Magnesium gewonnen, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumchlorid}}{MgCl_2} + \underset{\text{Natrium}}{2Na} = \underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

Derartige Reduktionen mittelst metallischen Natriums müssen möglichst bei Luftabschluss vorgenommen werden. Sie verlaufen meistens äusserst energisch. In sehr vielen Fällen kann man vorteilhaft die weit schwächer reduzierend wirkende Legierung von Quecksilber mit Natrium verwenden.

5). Ueber die Entdeckung des Natriums im allgemeinen.

Frage 91. Was ist über die Entdeckung des Natriums erwähnenswert?

Antwort. Die Entdeckung des Natriums [1]) schloss sich unmittelbar an die des Kaliums. Obwohl *Davy*, der Entdecker beider Metalle, dieselben als Elemente auffasste, so glaubten anfänglich zahlreiche andere Chemiker, dass es Wasserstoffverbindungen neuer Elemente seien. Eingehende Untersuchungen bestätigten aber bald aufs sicherste *Davys* Annahme.

[1]) Siehe Erkl. 295.

Erkl. 295. Die Bezeichnung Natrium steht in Beziehung zu der des Hydroxyds, des Natrons. *Davy* nannte den aus letzterem elektrolytisch dargestellten Körper, welchen er als Element erkannt hatte, Sodium; *Gilbert* schlug im Deutschen die Bezeichnungsweise Natronium vor, welche in abgekürzter Form als Natrium später allgemein angenommen wurde.

22). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Wasserstoff.

Frage 92. Was ist über die Vereinigung des Natriums mit Wasserstoff anzuführen?

Antwort. Aehnlich wie das metallische Kalium [1]) vermag auch das Natrium unter gewissen Bedingungen sich direkt mit Wasserstoff zu vereinigen; die hierbei entstehende Verbindung ist:

das Wasserstoffnatrium = Na_2H_4.

[1]) Siehe Antw. der Frage 12.

Ueber das Wasserstoffnatrium oder Natriumhydrogenid im allgemeinen.

Formel = Na_2H_4. Molekulargewicht = 50.

Frage 93. Was ist von der Darstellung und den Eigenschaften des Natriumhydrogenids bemerkenswert?

Antwort. Natriumwasserstoff, Wasserstoffnatrium oder Natriumhydrogenid (Na_2H_4) bildet sich beim Erhitzen von metallischem Natrium im Wasserstoff-

strome auf 300—420°, indem von dem erhitzten Metall Wasserstoff gemäss der Gleichung:

$$Na_2 + 2H_2 = Na_2H_4$$

Natrium Wasserstoff Natriumhydrogenid

aufgenommen wird.

Das Natriumhydrogenid ist eine silberweisse, metallglänzende, bei gewöhnlicher Temperatur weiche Masse, welche von Wasser [1]) stürmisch zersetzt und vor dem völligen Schmelzen spröde und kristallinisch wird. Ueber 400° erhitzt, im Vakuum bereits bei 330°, zerfällt es in seine Bestandteile nach der Gleichung:

$$Na_2H_4 = Na_2 + 2H_2$$

Natrium-hydrogenid Natrium Wasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 296.

Erkl. 296 Von Wasser werden das Natriumhydrogenid und die analoge Kaliumverbindung in gleicher Weise unter Wasserstoffentwickelung zersetzt:

$$Na_2H_4 + 2H_2O = 2NaOH + 3H_2$$

Natrium-hydrogenid Wasser Natrium-hydroxyd Wasserstoff

Durch diese Reaktion ist auch die Zusammensetzung jener Wasserstoffverbindungen ermittelt.

23). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff.

Frage 94. Welche Oxyde des Natriums sind bekannt?

Antwort. Das Natrium vermag sich mit Sauerstoff zu folgenden drei Verbindungen zu vereinigen:

1). Natriumsuboxyd $= Na_4O$,
2). Natriumoxyd $= Na_2O$,
3). Natriumsuperoxyd $= Na_2O_2$.

[1]) Siehe Erkl. 297.

Erkl. 297. Das Natriumsub- und Natriumsuperoxyd gleichen vollständig den entsprechenden Kaliumverbindungen und besitzen nur theoretisches Interesse. Es sei daher auf das bei letzteren Gesagte [1]) hingewiesen.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 15 und 16.

Ueber das Natriumoxyd im allgemeinen.

Formel $= Na_2O$. Molekulargewicht $= 62$.

Frage 95. Wie lässt sich Natriumoxyd darstellen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das Natriumoxyd [1]) oder Natriummonoxyd entsteht:

1). wenn Natrium in dünnen Scheibchen an trockner Luft erhitzt wird:

$$2Na_2 + O_2 = 2Na_2O$$

Natrium Sauerstoff Natriumoxyd

2). durch Zersetzung von zwei Atomen Natrium mit genau einem Molekule Wasser:

$$Na_2 + H_2O = Na_2O + H_2$$

Natrium Wasser Natriumoxyd Wasserstoff

[1]) Siehe Erkl. 298.

Erkl. 298. Für das Natriummonoxyd (Na_2O), welches von den Franzosen als soude, von den Engländern als Soda bezeichnet wird, findet man zuweilen noch andere Namen, wie: „mineralisches Laugensalz“, „Natron“ u. s. w. Diese aus alter Zeit herrührenden Bezeichnungsweisen sind inkorrekt und daher zu verwerfen.

3). beim Erhitzen von zwei Atomen Natrium mit zwei Molekulen Natriumhydroxyd, entsprechend der Gleichung:

$$2\,NaOH + Na_2 = 2\,Na_2O + H_2$$

Natriumhydroxyd — Natrium — Natriumoxyd — Wasserstoff

Das Natriummonoxyd bildet eine graue Masse, welche bei Rotglut schmilzt und sich mit Wasser [1]) energisch zu Natriumhydroxyd umsetzt.

[1]) Siehe Erkl. 299.

Erkl. 299. Von Wasser wird das Natriumoxyd äusserst stürmisch nach der Gleichung:

$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH$$

Natriumoxyd — Wasser — Natriumhydroxyd

in Natriumhydroxyd übergeführt.

24). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Frage 96. Was ist über die Verbindbarkeit des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff anzuführen?

Antwort. Wie das Kalium vermag auch das Natrium nur eine Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff,

das Natriumhydroxyd oder Natriumhydrat [1]) = $NaOH$,

zu bilden.

[1]) Siehe Erkl. 300.

Erkl. 300. Das Natriumhydroxyd wird auch noch: „Natronhydrat“, „Aetznatron“, „kaustische Soda“, „Natriumhydriumoxyd“, „Mineralalkali“ etc. genannt. In fremden Sprachen führt es die Namen: lateinisch = Natrium hydricum, Natrium causticum, Soda caustica; englisch = Caustic soda; französisch = Soude caustique, Hydrate de Soude; spanisch = Sosa und Soda.

Ueber das Natriumhydroxyd im allgemeinen.

Formel = $NaOH$. Molekulargewicht = 40.

a). Ueber die Darstellung des Natriumhydroxyds.

Frage 97. Wie gewinnt man Natriumhydroxyd?

Antwort. Das Natriumhydroxyd oder Natronhydrat kann nach folgenden Methoden gewonnen werden:

1). durch Zersetzung [1]) des Wassers mittelst metallischen Natriums, welche nach der Gleichung:

$$Na_2 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$$

Natrium — Wasser — Natriumhydroxyd — Wasserstoff

stattfindet,

2). beim Auflösen von Natriumoxyd in Wasser, mit welchem sich dasselbe entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 301.

Erkl. 301. Nur wenn es darauf ankommt, ein absolut reines Natriumhydroxyd darzustellen, welches frei von jeglicher Spur von Salzen sein soll, ist man auf die Darstellungsmethode mittelst metallischen Natriums und Wassers angewiesen Ein solches Aetznatron ist naturgemäss ziemlich teuer, findet aber nur in der Analyse (beschränkte) Anwendung.

Erkl. 302. Die technische Gewinnung des Natriumhydroxyds aus Soda nahm man bislang in grossen hölzernen Kübeln vor, in welchen die konzentrierte, heisse Sodalösung mit der nötigen Menge des zu Brei angerührten gelöschten Kalks versetzt wurde. Nach einiger Zeit lässt sich eine ziemlich reine Lauge, sog.

Aetznatronlauge, von dem aus Calciumkarbonat bestehenden Bodensatze abziehen. Dieselbe wird in gusseisernen Schalen eingedampft, wobei mit zunehmender Konzentration die gelösten Salze sich allmählich abscheiden; dieselben werden durch Abschöpfen entfernt. Durch Eindampfen der Lauge bis zur Trockne wird das wasserhaltige sog. trockne Aetznatron (Natrum causticum siccum) gewonnen; durch weiteres Erhitzen des letzteren bis zum Rotglühen entsteht das wasserfreie, geschmolzene Aetznatron (Natrum causticum fusum). Letzteres, in Stangenform gegossen, führt im Handel die Bezeichnung Stangennatron (Natrum fusum in bacillos).

Erkl. 303. Zur Zeit wird das Aetznatron fast ausschliesslich als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach *Leblancs* Prozesse gewonnen und zwar entweder aus den viel Natron enthaltenden Mutterlaugen, die nach dem Auskristallisieren und Abschöpfen der Soda hinterbleiben, oder durch eine gewisse Modifikation des Prozesses, indem man nämlich absichtlich von vornherein zu der Sodaschmelze so viel Kohle hinzusetzt, dass dadurch das entstandene Natriumkarbonat zu Natriumoxyd reduziert wird, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO}$$

Beim Auslaugen der Schmelze [1]) erhält man alsdann eine mehr oder weniger reine Natronlauge.

[1]) Siehe Erkl. 299.

$$\underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH}$$

zu Natriumhydrat umsetzt.

Diese genannten Bildungsweisen haben aber nur theoretisches Interesse. Von praktischer Bedeutung ist allein die Darstellung [1]) desselben:

3). aus Natriumkarbonat mittelst Calciumhydrats, des sog. gelöschten Kalks; die hierbei stattfindende Reaktion ist der Umwandlung des kohlensauren Kaliums analog und lässt sich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Calciumhydrat (gelöschter Kalk)}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

ausdrücken.

[1]) Siehe Erkl. 302 und 303.

b). Ueber die Eigenschaften des Natriumhydroxyds.

Frage 98. Welche Eigenschaften besitzt das Natriumhydroxyd?

Antwort. Das Natriumhydroxyd [1]), Natronhydrat oder Aetznatron (NaOH) kommt in fester Form wasserfrei und wasserhaltig vor [2]).

Das wasserfreie sogen. geschmolzene Aetznatron ist eine weisse, durchscheinende, faserig-kristallinische Masse vom spezifischen Gewichte 2,0 bis 2,1. Vor Rotglühhitze schmilzt dasselbe zu einer klaren Flüssigkeit und verdampft bei höheren Temperaturen unzersetzt, aber schwieriger als Aetzkali.

Das wasserhaltige sog. trockene Aetznatron enthält eine mehr oder weniger grosse Menge Wasser, welche beim Schmelzen entweicht, indem gleich-

Erkl. 304. Die geschichtliche Entwickelung unserer Kenntnisse über das Natriumhydroxyd ist bereits in der Antw. auf Frage 23 sowie in Erkl. 51 angegeben.

Erkl. 305. Unter bestimmten Verhältnissen kann das Natronhydrat in vollkommen ausgebildeten Kristallen erhalten werden. Aus sehr konzentrierten Lösungen des Aetznatrons in Wasser scheiden sich bei niedrigen Temperaturen zuweilen kurze, farblose, monokline Säulen oder dicke, glashelle Tafeln von der Zusammensetzung: $2\,NaOH + 7\,H_2O$ aus. Dieselben schmelzen bereits bei 6° C.

[1]) Siehe Erkl. 304.
[2]) „ „ 305.

Erkl. 306. Festes Aetznatron zerfliesst an feuchter Luft unter Wasseraufnahme zu einer flüssigen, syrupösen Masse, welche aber allmählich wieder fest wird. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass das Aetznatron auch Kohlendioxyd an der Luft absorbiert, sich damit nach der Gleichung:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Natriumhydroxyd, Kohlendioxyd, Natriumkarbonat, Wasser

zu Natriumkarbonat umsetzt, welches aber — im Gegensatze zum kohlensauren Kalium — nicht zerfliesslich ist.

Erkl. 307. Wegen der grossen Neigung des Aetznatrons, sowohl in fester Form als in Lösung Wasser und Kohlendioxyd zu absorbieren, muss dasselbe in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Im übrigen gilt auch hier das beim Aetzkali Gesagte [1].

Erkl. 308. Wird z. B. eine Lösung von Eisentrichlorid mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich nach der Gleichung:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

Eisenchlorid, Natriumhydroxyd, Eisenhydroxyd, Chlornatrium

unlösliches Eisentrihydroxyd aus. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid wird dagegen auf Zusatz von Natron das Quecksilber in der Form seines Oxyds gemäss der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO + 2NaCl + H_2O$$

Quecksilberchlorid, Natriumhydroxyd, Quecksilberoxyd, Natriumchlorid, Wasser

ausgefällt.

Erwähnt sei noch, dass gewisse Hydroxyde, wie die des Aluminiums, Chroms, Zinks, Bleis u. s. w., in überschüssiger Natronlauge löslich sind.

[1] Siehe Erkl. 47.

zeitig das wasserfreie Natronhydrat entsteht.

Beide besitzen die gleichen chemischen Eigenschaften. Sie sind in Wasser sehr leicht (unter beträchtlicher Selbsterwärmung) löslich, ziehen [1]) aus der Luft begierig Kohlendioxyd und Wasser an und lösen sich ebenfalls in Alkohol.

In fester Form und in Lösung besitzt das Natronhydrat stark alkalische Reaktion und ätzende Wirkungen, kurz alle jene Eigenschaften, welche für die anorganischen Basen charakteristisch sind. So vermag es rotes Lackmuspapier zu bläuen, zahlreiche Farbstoffe zu verändern, mit Säuren die verschiedenartigsten Salze zu bilden u. s. w.

Am wichtigsten ist nun die wässerige Lösung des Aetznatrons, die sog. Natronlauge, welche der Kalilauge vollkommen gleicht und, wie diese, eine sehr ausgedehnte Verwendung findet. Die Natronlauge reagiert alkalisch, wirkt ätzend (weniger stark als Kalilauge), zerlegt die sog. Fette in Glycerin und Fettsäuren, deren Natriumsalze (die sog. Natronseifen) hierbei entstehen, und zersetzt die Lösungen sehr vieler Metallsalze [2]) unter Abscheidung von Metallhydroxyden oder Metalloxyden.

[1]) Siehe Erkl. 306 und 307.
[2]) „ „ 308.

c). Ueber die Verwendung des Natriumhydroxyds.

Frage 99. Was ist über die Verwendung des Aetznatrons anzuführen?

Erkl. 309. Wegen seines verhältnismässig geringen Preises wird das Aetznatron weit häufiger als das ähnliche, freilich meist energischer wirkende, Kalihydrat benutzt.

Erkl. 310. Ueber Fette und Seifen vergl. Erkl. 48.

Erkl. 311. Die Fabrikation des Papiers wird in demjenigen Lehrbuche der *Kleyer*schen Encyklopädie ausführlich besprochen werden, welches über die organische Chemie handelt.

Antwort. Das Aetznatron (NaOH) findet in der Technik eine sehr ausgedehnte Anwendung [1]). Besonders wichtig ist seine Benutzung in der Seifenindustrie zur Umwandlung der sog. Fette [2]) in Seifen. In der Papierfabrikation [3]) dient es zur Reindarstellung des Holzstoffs, der sog. Cellulose; ausserdem wird es zur Fabrikation von Oxalsäure [4]) und

[1]) Siehe Erkl. 309.
[2]) „ „ 310.
[3]) „ „ 311.
[4]) „ „ 312.

in der Farbentechnik zur Gewinnung von Resorcin, Alizarin etc. verwandt.

Für die Technik ist es in hohem Grade wichtig, den Gehalt einer käuflichen Natronlauge[1]) schnell und doch möglichst genau zu ermitteln. Ausser durch Neutralisation eines kleinen Teils solcher Lauge mit einer Säure von bestimmter Konzentration (sog. Gehalt oder Titer) geschieht dies — und zwar weit bequemer — durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes der betreffenden Lauge. Je nach der Konzentration ist auch das spezifische Gewicht mehr oder weniger hoch. Diese Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht und Gehalt an Natriumhydroxyd sind in Tabellen übersichtlich zusammengestellt. Letztere ermöglichen es, für eine von anderweitigen Verunreinigungen freie Lauge nach der Bestimmung ihres spezifischen Gewichts auch den Gehalt an Natriumhydroxyd sofort abzulesen.

Von *Gerlach* und *Schiff* ist z. B. folgende Tabelle aufgestellt:

[1]) Siehe Erkl. 313.

Erkl. 312. Oxalsäure ist eine organische Säure von der Zusammensetzung $C_2H_2O_4$. Sie wurde früher aus gewissen Pflanzen, den Oxalisarten, gewonnen. Jetzt wird sie auf weit einfacherem und billigerem Wege durch Schmelzen von Sägespänen (Cellulose) mit Natron in Pfannen bei 200 bis 220° C. dargestellt, wobei sich das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet.

Erkl. 313. Die kaustische Sodalösung wird lateinisch = Natrum hydricum solutum, Lixivium Sodae; englisch = Caustic Soda solution (liquor); französisch = Soude caustique liquide, Lessive (Liqueur) des Savonniers genannt.

Im Handel führt die Natronlauge die Bezeichnung „liquor natri caustici“ und kommt hauptsächlich in zwei Sorten, von den spezifischen Gewichten 1,400 bezw. 1,340, vor.

Tabelle über den Gehalt der wässerigen Natronlauge an Natronhydrat (NaOH) bei verschiedenem spezifischem Gewichte und einer Temperatur von + 15° C.

Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH
1,643	60	1,437	40	1,225	20
1,633	59	1,426	39	1,213	19
1,622	58	1,415	38	1,202	18
1,611	57	1,405	37	1,192	17
1,601	56	1,395	36	1,181	16
1,591	55	1,384	35	1,170	15
1,580	54	1,374	34	1,159	14
1,570	53	1,363	33	1,148	13
1,560	52	1,351	32	1,137	12
1,550	51	1,343	31	1,126	11
1,540	50	1,332	30	1,115	10
1,529	49	1,321	29	1,103	9
1,519	48	1,310	28	1,092	8
1,508	47	1,300	27	1,081	7
1,499	46	1,290	26	1,070	6
1,488	45	1,279	25	1,059	5
1,478	44	1,269	24	1,046	4
1,468	43	1,258	23	1,035	3
1,456	42	1,247	22	1,023	2
1,447	41	1,236	21	1,012	1

25). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Natriumsalze der Stickstoffsäuren.

Frage 100. Welche Verbindungen des Natriums mit Stickstoff und Sauerstoff sind bekannt?

Erkl. 314. Eine Verbindung von Stickstoff mit Natrium allein existiert nicht, dagegen ist eine solche, welche die drei Elemente: Natrium, Stickstoff und Wasserstoff enthält, nämlich das Natriumamid = NH_2Na bekannt. Dieselbe wird auf gleiche Weise gewonnen, wie das Kaliumamid [1]), welchem sie auch in allen ihren Eigenschaften gleicht. Aus diesem Grunde braucht auf diese, weniger wichtige Substanz nicht näher eingegangen zu werden.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 24.

Antwort. Bis jetzt sind nur folgende zwei Natriumsalze von Stickstoffsäuren bekannt:

a). salpetrigsaures Natrium = $NaNO_2$

b). salpetersaures Natrium = $NaNO_3$.

[1]) Siehe Erkl. 314.

a). Ueber das salpetrigsaure Natrium oder Natriumnitrit im allgemeinen.

Formel = $NaNO_2$. Molekulargewicht = 69.

Frage 101. Wie wird salpetrigsaures Natrium gewonnen?

Erkl. 315. Bei der technischen Darstellung von Natriumnitrit kommt fast nur diejenige Methode in Frage, welche auf Reduktion des Natriumnitrats zu Natriumnitrit durch gewisse wohlfeile Metalle beruht. Nach einer vielfach angewandten Vorschrift werden z. B. 6 Teile Blei mit 5 Teilen salpetersaurem Natrium einige Zeit geschmolzen, darauf wird die erkaltete und zerkleinerte Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Die hierbei erhaltene Lösung enthält etwas Blei gelöst, da der Salpeter beim Glühen zum Teil nach der Gleichung:

$$2NaNO_3 = Na_2O + 2NO + O_2$$

Natriumnitrat, Natriumoxyd, Stickstoffmonoxyd, Sauerstoff

in Natriumoxyd verwandelt wird und dieses sich mit dem entstandenen Bleioxyd zu löslichem Bleioxydnatrium vereinigt:

$$PbO + Na_2O = Pb(ONa)_2$$

Bleioxyd, Natriumoxyd, Bleioxydnatrium

Von letzterem wird die Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd befreit, welches das lösliche Bleioxydnatrium nach der Gleichung:

$$Pb(ONa)_2 + 2CO_2 = PbCO_3 = Na_2CO_3$$

Bleioxydnatrium, Kohlendioxyd, Bleikarbonat, Natriumkarbonat

in unlösliches und daher sich abscheidendes Bleikarbonat verwandelt, das durch Filtration beseitigt wird. Beim Eindampfen des Filtrats kristallisieren zunächst das gelöste Natrium-

Antwort. Das salpetrigsaure Natrium ($NaNO_2$) wird im allgemeinen nach den gleichen Methoden dargestellt wie das Kaliumnitrit, und zwar:

1). durch Glühen von Natriumnitrat, welches hierbei nach der Gleichung:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

Natriumnitrat, Natriumnitrit, Sauerstoff

in salpetrigsaures Natrium und Sauerstoff zerfällt.

2). durch Reduktion von salpetersaurem Natrium in wässeriger Lösung mittelst nascierenden Wasserstoffs:

$$NaNO_3 + H_2 = NaNO_2 + H_2O$$

Natriumnitrat, Wasserstoff, Natriumnitrit, Wasser

Indessen haben diese beiden Darstellungsweisen keine praktische Bedeutung, sondern nur theoretisches Interesse. In der Technik gewinnt man das Natriumnitrit ausschliesslich [1]),

3). indem man das salpetersaure Natrium mit gewissen Metallen: Blei, Eisen, Kupfer etc. längere Zeit bei Schmelz-

[1]) Siehe Erkl. 315.

karbonat sowie etwa unverändertes Natriumnitrat infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus. Nachdem dieselben abfiltriert sind, hinterbleibt beim weiteren Eindampfen des Filtrats ziemlich reines, salpetrigsaures Natrium in Form eines weissen Kristallpulvers, welches schliesslich durch Ausziehen mit absolutem Alkohol und Abdestillieren desselben in völlig reinem Zustande gewonnen wird.

temperatur erhitzt, wobei, falls z. B. Blei zur Reduktion verwandt war, das Nitrat entsprechend der Gleichung:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$$

Natriumnitrat Blei Natriumnitrit Bleioxyd

in Nitrit unter gleichzeitiger Oxydation des metallischen Bleis zu Bleioxyd übergeführt wird.

Frage 102. Was für Eigenschaften besitzt das salpetrigsaure Natrium?

Antwort. Das salpetrigsaure Natrium oder Natriumnitrit [1]) kristallisiert in kleinen, wasserfreien Prismen; es ist in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich, zerfliesst auch an der Luft, aber weniger schnell als die entsprechende Kaliumverbindung. Wie letztere, zeigt auch das Natriumnitrit alkalische Reaktion [2]). Ebenfalls gegen Säuren verhält es sich dem Kaliumsalz ganz gleich; bei der Einwirkung von konzentrierten Säuren wird es nach der Gleichung:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = N_2O_3 + H_2O + Na_2SO_4$$

Natrium-nitrit Schwefelsäure Salpetrigsäureanhydrid Wasser Natriumsulfat

unter Entwicklung von roten Salpetrigsäureanhydriddämpfen zersetzt, während in wässerigen, verdünnten Natriumnitritlösungen auf Zusatz von verdünnten Säuren nach der Gleichung:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

Natrium-nitrit Schwefel-säure Salpetrig-säure Natrium-sulfat

freie, in Wasser gelöste Salpetrigsäure gebildet wird.

Von aktivem Sauerstoff [3]) wird auch das salpetrigsaure Natrium zu Nitrat oxydiert:

$$NaNO_2 + O_3 = NaNO_3 + O_2$$

Natriumnitrit Ozon Natriumnitrat Sauerstoff

Erkl. 316. Das salpetrigsaure Natrium wird lateinisch = Natrum nitrosum; englisch = Nitrite of soda; französisch = Nitrite de soude oder azotite de soude genannt.

Erkl. 317. Die alkalische Reaktion des salpetrigsauren Natriums ist darauf zurückzuführen, dass von den an der Bildung dieses Salzes beteiligten Bestandteilen das Natriumhydrat stark basisch ist, die salpetrige Säure dagegen nur verhältnismässig schwach saure Eigenschaften besitzt, so dass in dem nach der Gleichung:

$$NaOH + HNO_2 = NaNO_2 + H_2O$$

Natrium-hydroxyd Salpetrige Säure Salpetrigsaures Natrium Wasser

aus Base (Natriumhydroxyd) und Säure (Salpetrigsäure) entstandenem Salz (Natriumnitrit) die Eigenschaften der Base vorwalten, während meist bei derartigen Salzbildungen Ausgleich beider (Neutralisation) eintritt.

Erkl. 318. In Lösung absorbiert das Natriumnitrit, wenn auch langsam, beim Aufbewahren an der Luft, den in letzterer enthaltenen Sauerstoff und geht allmählich in salpetersaures Natrium über.

Erkl. 319. Das salpetrigsaure Natrium findet vor allem in der Farbenindustrie eine sehr ausgedehnte Anwendung, und zwar zur Darstellung der sog. Azoverbindungen (vgl. dasjenige Lehrbuch, welches über die „organische Chemie" handelt).

---

[1]) Siehe Erkl. 316.
[2]) „ „ 317.
[3]) „ „ 318.
[4]) „ „ 319.

und durch nascierenden Wasserstoff wird es nach der Gleichung:

$$NaNO_2 + 3H_2 = NH_3 + H_2O + NaOH$$

Natrium-nitrit Wasser-stoff Ammo-niak Wasser Natrium-hydroxyd

in Ammoniak übergeführt [1]).

[1]) Siehe Erkl. 320.

Erkl. 320. Ueber die physiologisch-hygieinische Bedeutung des salpetrigsauren Natriums, wie überhaupt der Nitrite, vgl. Erkl. 57.

b). Ueber das salpetersaure Natrium im allgemeinen.

Formel = $NaNO_3$. Molekulargewicht = 85.

Frage 103. Was ist über das Vorkommen des salpetersauren Natriums anzuführen?

Antwort. Das salpetersaure Natrium kommt in grossen Mengen [1]) natürlich vor, und zwar in dem mittleren Teile der regenlosen Westküste Südamerikas, namentlich in Südperu und Bolivia an der Grenze von Chile. Die hier befindlichen Ablagerungen, welche fast unmittelbar unter der Erdoberfläche liegen, bestehen aus nahezu ganz reinem Natriumnitrat [2]) und sind sehr wahrscheinlich durch Verwesung vorweltlicher Seetange entstanden. Ueberall, wenn auch immer nur in geringen Mengen, wird das salpetersaure Natrium ferner als Bestandteil der porösen, oberen Erdschicht [3]) angetroffen, in welcher seine Bildung noch stetig vor sich geht.

[1]) Siehe Erkl. 321.
[2]) „ „ 322.
[3]) „ „ 323.

Erkl. 321. Der natürliche Salpeter, der sog. Chilesalpeter des Handels, enthält ausser salpetersaurem Natrium nur geringe Mengen Chlornatrium, schwefelsaures und salpetrigsaures Natrium neben Kali-, Kalk- und Magnesiumsalzen und zuweilen auch Jodnatrium, welches für die Annahme spricht, dass diese Salpeterlager durch Verwesung von Meerespflanzen entstanden sind.

Erkl. 322. Zur Erläuterung der Massenhaftigkeit des in der Natur vorkommenden Salpeters sei erwähnt, dass an der Westküste Amerikas die Ablagerungen des Chilesalpeters eine wechselnde Dicke von $\frac{1}{4}$—$1\frac{1}{2}$ Meter und eine Ausdehnung von mehr als 240 Kilometer besitzen.

Erkl. 323. Das salpetersaure Natrium entsteht in der oberen Erdrinde in gleicher Weise wie das Kaliumsalz (siehe Erkl. 59 und Bd. I Antw. der Frage 217 Seite 241).

Frage 104. Wie wird das salpetersaure Natrium gewonnen?

Antwort. Das salpetersaure Natrium oder Natriumnitrat ($NaNO_3$) kann

1). durch Neutralisieren von Salpetersäure mit Natriumhydroxyd entsprechend der Gleichung:

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$

Salpeter-säure Natrium-hydroxyd Salpetersaures Natrium Wasser

erhalten werden; doch findet diese Methode wegen ihrer Kostspieligkeit technisch gar keine Anwendung, um so weniger, da

Erkl. 324. Natriumnitrat aus Salpetersäure und Natriumhydroxyd (oder Natriumkarbonat) wird bei verschiedenen chemischen Prozessen als Nebenprodukt erhalten. Zur Darstellung eignet sich letztere Methode selbstverständlich nicht, da ein auf diesem Wege gewonnenes Produkt sich viel zu teuer stellen würde. Vielmehr wird gerade der umgekehrte Prozess (vgl. Bd. I Seite 242): Gewinnung von Salpetersäure aus Salpeter in grossem Massstabe benutzt.

Erkl. 325. Der mittelst Brechmaschinen zerkleinerte Chilesalpeter wird in sogen. Auflöse-

kesseln mit Wasser unter Erwärmen behandelt, hierauf die gesättigte Salpeterlösung in Klärbottiche übergeführt, dann nach dem Absetzen die klare Lauge abgezogen und langsam in Kristallisierschalen verdampfen gelassen. Von den hierbei sich ausscheidenden Salpeterkristallen lässt man die Mutterlauge abtropfen und erstere unter öfterem Umschaufeln an der Luft trocknen.

2). durch Umkristallisieren des natürlichen sog. Chilesalpeters [1]) auf billige Weise ein ziemlich reines Produkt sehr leicht zu gewinnen ist.

[1]) Siehe Erkl. 324.
[2]) „ „ 325.

Frage 105. Welche Eigenschaften sind für das Natriumnitrat charakteristisch?

Antwort. Das salpetersaure Natrium, Natriumnitrat, der Peru- oder Chilesalpeter ($NaNO_3$) kristallisiert in wasserfreien, fast würfelförmigen Rhomboëdern vom spezifischen Gewicht 2,26 und besitzt einen kühlenden, salzigen Geschmack.

In Wasser löst es sich leicht [1]) und zwar unter starker Temperaturerniedrigung, in Alkohol ist es dagegen ziemlich schwer löslich. An der Luft zerfliesst es allmählich, indem es die in letzterer enthaltenen Wasserdämpfe absorbiert, zu einem klaren Oele.

Gegen 310° schmilzt das Natriumnitrat und geht beim Glühen unter Sauerstoffentwickelung zunächst in salpetrigsaures Natrium über:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

Natriumnitrat Natriumnitrit Sauerstoff

welches beim weiteren Erhitzen dann in Natriumoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2NaNO_2 = Na_2O + 2NO + O$$

Natriumnitrit Natrium-oxyd Stickstoff-dioxyd Sauerstoff

Das salpetersaure Natrium [2]) besitzt daher, wie der analoge Kaliumsalpeter, die Fähigkeit, beim Erhitzen oxydierend zu wirken; wenn auch in schwächerem Masse, als letzterer, so verpufft das Natriumnitrat ebenfalls mit brennbaren Körpern und kann daher in vielen Fällen, jedoch nicht bei der Fabrikation des Schiesspulvers und anderer Feuerwerkskörper, in gleicher Weise, wie das Kaliumsalz, verwandt werden.

Erkl. 326. 100 Teile Wasser lösen bei 15° 80,6 Teile Natriumnitrat, bei 100° sogar 182 Teile desselben.

Erkl. 327. Das salpetersaure Natrium oder der Natronsalpeter wird auch noch: „Cubischer Salpeter“, (fälschlich) „Rhomboidalsalpeter“ und „Südseesalpeter“ genannt. In fremden Sprachen heisst das Natriumnitrat: lateinisch = Natrum nitricum, Nitrum cubicum, Nitras natricus, Nitras Sodae; englisch = Nitrate of soda; französisch = Nitre du chili, Nitre cubique, Azotate de soude.

[1]) Siehe Erkl. 326.
[2]) „ „ 327.

Frage 106. Welche Anwendung findet das salpetersaure Natrium?

Antwort. Das Natriumnitrat dient hauptsächlich zur Gewinnung von salpetersaurem Kalium [sogen. „Konversionssalpeter“ [1])], von Salpeter- [2]) und Schwefelsäure, zum Konservieren („Einpökeln“) von Fleischwaren, zur Darstellung von Glühkohlen [3]) und findet schliesslich als Düngemittel [4]) eine sehr verbreitete Anwendung. Auch in der Medizin wird das salpetersaure Natrium als Arzneimittel benützt.

[1]) Siehe Erkl. 65.
[2]) „ Antw. auf Frage 219 (Bd. I).
[3]) „ Erkl. 328.
[4]) „ „ 329.
[5]) „ „ 330.

Erkl. 328. Zur Darstellung des Schiesspulvers kann salpetersaures Natrium nicht verwandt werden, weil dieses sehr hygroskopisch und feuchtes Pulver nur schwer entzündbar ist.

Erkl. 329. Auch bei der Fabrikation der Glühkohlen lässt sich an Stelle des Kaliumnitrats das Natronsalz verwenden.

Erkl. 330. Der Natron- oder Chilesalpeter ist namentlich wegen seiner überaus günstigen Wirkung auf das Wachstum der Halmfrüchte ein geschätztes Düngemittel.

Frage 107. Was ist in geschichtlicher Hinsicht vom Natriumnitrat erwähnenswert?

Antwort. Das Natriumnitrat besitzt insofern geschichtliches Interesse, als es infolge seiner von der des gewöhnlichen Kalisalpeters abweichenden Kristallform [1]) zur Unterscheidung der zwei Basen: Kali und Natron hauptsächlich mit beigetragen hat.

Von *J. Bohn*, Professor der Medizin in Leipzig, wurde es zuerst 1683 durch Destillation von Kochsalz mit Salpetersäure erhalten und als „kubischer“ Salpeter beschrieben. Vor allem war es aber *Stahl*, welcher gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung der Salze diesen Unterschied in der Kristallform gehörig würdigte und auf diese Weise zur Erkenntnis gelangte, dass die dem Kochsalze entsprechende Base (Natron) von dem sog. vegetabilischen Alkali (Kali) verschieden sei.

[1]) Siehe Erkl. 331.

Erkl. 331. Das salpetersaure Natrium kristallisiert in hexagonalen Rhomboëdern, welche annähernd Würfelform besitzen und zur Bezeichnung „kubischer Salpeter“ Veranlassung gegeben haben. Der Kalisalpeter dagegen bildet meistens langgestreckte, rhombische Prismen und kann nur unter ganz bestimmten Verhältnissen ebenfalls in würfelähnlichen Rhomboëdern gewonnen werden.

---

26). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, über die Natriumsalze der Kohlensäure.

Frage 108. Welche Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff sind bekannt?

Antwort. Folgende zwei Natriumsalze [1]) der (hypothetischen) Kohlensäure sind bekannt:

[1]) Siehe Erkl. 332.

Erkl. 332. Von den Natriumverbindungen des Acetylens C_2HNa und C_2Na_2 entsteht erstere,

wenn Natrium in Acetylengas[1]) gelinde erhitzt wird, während beim Glühen von metallischem Natrium im Acetylengase das Dinatriumprodukt erhalten wird. Beide sind kohlige Massen, welche mit Wasser Acetylen regenerieren.

[1]) Siehe Antw. d. Frage 37 Seite 35 u. Bd. I Seite 305.

a). neutrales oder gesättigtes kohlensaures Natrium . . = Na_2CO_3,

b). saures oder halbgesättigtes kohlensaures Natrium = $NaHCO_3$.

Frage 109. Was ist über das natürliche Vorkommen des neutralen und sauren kohlensauren Natriums anzuführen?

Erkl. 333. In den heissen Monaten wittert aus dem Boden der grossen ungarischen Ebene das gesättigte kohlensaure Natrium als kristallinische Salzdecke hervor, welche eingesammelt und als Székső (sprich Seekscho) in den Handel gebracht wird.

Erkl. 334. Die in den ägyptischen Natronseen sich abscheidende Soda, welche Tro-Na genannt wird, gelangt hauptsächlich nach Venedig, woselbst sie bei der Fabrikation der Glasperlen verwandt wird; die in der Provinz Columbia während der heissen Jahreszeit vom Grunde bestimmten Salzseen von Tauchern emporgeholte Soda ist unter dem Namen „Urao" bekannt. (Siehe Erkl. 337a.)

Erkl. 335. Ausser den im Meere wachsenden Salzpflanzen (gewissen Tangarten) rechnen wir dahin hauptsächlich Vertreter der Gattungen: Salsola und Salicornia.

Antwort. Das neutrale oder gesättigte kohlensaure Natrium (Na_2CO_3) wittert teils wasserfrei, teils wasserhaltig in gewissen Gegenden, besonders den Steppen Ungarns[1]), aus dem Erdboden hervor. Zusammen mit dem sauren kohlensauren Natrium ($NaHCO_3$) bildet es ferner den Hauptbestandteil zahlreicher, namentlich der ostindischen, Salzseen, sowie die Auswitterungen verschiedener vulkanischer Gesteine. Das saure, halbgesättigte oder zweifach kohlensaure Natrium ist ebenfalls in sehr vielen Mineralwässern, z. B. denen von Karlsbad, Ems u. s. w. enthalten und findet sich weiter in den sog. Natronseen[2]) gewisser heisser Gegenden, besonders Mexikos und Aegyptens.

Das kohlensaure Natrium kommt schliesslich in nicht unbeträchtlichen Mengen in den Aschen (sog. Sodaaschen) gewisser Pflanzen[3]) vor, die im Meere, am Meeresstrande oder in Salzsteppen wachsen.

[1]) Siehe Erkl. 333.
[2]) „ „ 334.
[3]) „ „ 335.

---

a). Ueber das neutrale oder gesättigte Natriumkarbonat, die sog. Soda, im allgemeinen.

Formel = Na_2CO_3. Molekulargewicht = 106.

Frage 110. Wie wird das gesättigte kohlensaure Natrium gewonnen?

Erkl. 336 Das neutrale kohlensaure Natrium wird im Handel einfach „Soda" genannt. Man unterscheidet aber wasserhaltige, kristallisierte, sog. Kristallsoda und durch Glühen (Calcinieren) entwässerte, sog. calcinierte Soda. — Von anderen Bezeichnungen für die Soda sind folgende zu erwähnen: „kohlensaures Natriumoxyd", „einfach kohlensaures Natron", „basisch kohlensaures Natron", „mildes luftsaures Mineralalkali", „Mononatriumkarbonat", „sekundäres Natriumkarbonat" etc. — In fremden Sprachen heisst

Antwort. Das gesättigte kohlensaure Natrium[1]), die sog. Soda (Na_2CO_3), wird gewonnen:

1). aus der natürlich vorkommenden Soda („natürliche Soda");

2). aus der Asche gewisser Pflanzen („Pflanzensoda");

3). auf rein chemischem Wege durch

[1]) Siehe Erkl. 336.

das neutrale Natriumkarbonat (Na_2CO_3) unter anderem: lateinisch = Natrium carbonicum, Carbonas Natricus seu Sodae, Natrium subcarbonicum, Alcali minerale aëratum; englisch = Carbonate of sodium, Carbonated natron, Soda-ash, Salt of Soda, Salt of Barilla; französisch = Carbonate neutre de Soude, Soud carbonatée, Sel de Soude, Soud effervescente; dänisch und schwedisch = Soda; italienisch = Sal di soda; indisch = Kak; russisch = Uglekisloi natri; im Sanskrit = Sarjica; im Tamil = Karum; türkisch = Natron touzou; arabisch = Jumed chenee; chinesisch = Kien.

Ueberführung bestimmter in der Natur vorkommender Natriumverbindungen in kohlensaures Natrium (sog. „künstliche Soda").

1). Ueber die sog. natürliche Soda.

Frage 111. Was ist über die Gewinnung der sog. natürlichen Soda anzuführen?

Antwort. Das in festem oder gelöstem Zustande natürlich vorkommende kohlensaure Natrium wird heute nur noch selten zur Gewinnung von Soda benutzt. Sowohl die ungarische rohe Soda [1]) oder Székső (Zickerde), die in Form einer kristallinischen Salzdecke während der heissen Monate aus dem Boden der Steppe hervorwittert, welche abgekratzt und in dieser rohen Form früher in den Handel gebracht wurde, als auch der sog. Urao, welcher im amerikanischen Distrikt Columbia in heisser Jahreszeit am Boden eines bestimmten Sees auskristallisiert und von Tauchern an die Oberfläche geholt wird, haben fast gar keine Bedeutung mehr, da dieselben kaum noch exportiert, sondern meistens direkt in den Gegenden, wo sie gewonnen sind, auch verarbeitet werden. Wichtiger ist die sog. ägyptische „Latroni" [2]), welche aus den dortigen Natronseen gewonnen wird und noch jetzt ein geschätztes Handelsprodukt bildet, indem sie über Alexandria nach Venedig transportiert und hier hauptsächlich zur Fabrikation von Glasperlen benutzt wird.

[1]) Siehe Erkl. 337. [2]) Siehe Erkl. 337a.

Erkl. 337. Statistischen Mitteilungen zufolge betrug im Jahre 1852 die in Ungarn eingesammelte Menge Székső 1000 Tonnen, im Jahre 1869 jedoch nur noch deren 300. Bedeutender ist die Gewinnung der in Aegypten in der trockenen Jahreszeit aus dem Boden herauswitternden Soda, der sog. Trona, da von letzterer noch jetzt jährlich etwa 2500 Tonnen von Alexandria aus exportiert werden.

Erkl. 337a. Von *Dammer* wird die in Aegypten aus der Erde hervorwitternde Soda als „Trona" und die sich in den dortigen Seen ausscheidende als „Latroni" bezeichnet.

Frage 112. Wie wird die sogen. Pflanzensoda gewonnen?

Antwort. Eine grosse Menge der im Meere, in der Nähe desselben oder in sog. Salzsteppen wachsenden Pflanzen [1])

[1]) Siehe Erkl. 338.

Erkl. 338. Das Natriumkarbonat, der wichtige Bestandteil der Aschen gewisser Meerespflanzen, ist in diesen als solches nicht vor-

handen, sondern bildet sich erst beim Einäschern durch die Wirkung des in denselben enthaltenen kohlensauren Kalkes auf das Natriumsulfat, entsprechend der Gleichung:

$$CaCO_3 + Na_2SO_4 = Na_2CO_3 + CaSO_4$$

Calcium-karbonat, Natrium-sulfat, Natrium-karbonat, Calcium-sulfat

Erkl. 339. Die sog. Sodaasche oder Rohsoda, welche durch Einäschern bestimmter Salzpflanzen gewonnen wird, stellt eine geschmolzene, braune, schlackenartige Masse mit wechselndem Gehalt an Natriumkarbonat (3—30 %) dar. Nach den verschiedenen Gewinnungsmethoden und den verschiedenen Gegenden ihrer Herkunft unterscheidet man hauptsächlich folgende 4 Arten:

1). Barilla oder Alicantesoda, d. i. die Soda, welche aus der an Spaniens Küsten angebauten Salsola Soda gewonnen wird und wegen ihres hohen Gehalts (25—30 %) an Natriumkarbonat am geschätztesten ist.

2). Salicor oder Narbonnesoda, welche in der Umgegend von Narbonne am Mittelmeere aus Salicornia annua dargestellt wird und bis 15 % Natriumkarbonat enthält.

3). Kelp, die in Schottland und Irland aus verschiedenen Tangarten bereitete Soda, sowie die aus den gleichen Pflanzen in der Normandie gewonnene

4). Varec-Soda enthalten nur unbedeutende Mengen (höchstens bis 8 %) an kohlensaurem Natrium.

enthalten Natrium teils als Sulfat, teils in Form von Salzen verschiedener organischer Säuren. Werden diese Meeres- oder Steppenpflanzen verbrannt, so entsteht eine Asche, welche Natriumkarbonat in wechselnden Mengen (von 3—30 %) enthält. Aus dieser Sodaasche [1]) wird durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der erhaltenen Laugen schliesslich reines Natriumkarbonat gewonnen.

Aber auch die Pflanzensoda ist für die Industrie zur Zeit ohne grosse Bedeutung, da dieselbe mit der künstlichen, d. i. auf rein chemischem Wege dargestellten Soda in keiner Hinsicht konkurrieren kann.

[1]) Siehe Erkl. 339.

2). Ueber die auf chemischem Wege dargestellte, sog. künstliche Soda.

Frage 113. Welche Methoden kommen bei der Gewinnung der sog. künstlichen Soda hauptsächlich in Frage?

Antwort. Die sog. künstliche, d. i. auf chemischem Wege dargestellte Soda wird vorwiegend nach folgenden Methoden gewonnen:

a). nach *Leblanc*'s Verfahren,
b). nach *Solvay*'s Methode,
c). aus Kryolith,
d). aus Natronsalpeter.

a). Ueber Leblancs Sodaprozess.

Frage 114. Worauf beruht die Gewinnung von Soda nach *Leblanc?*

Erkl. 340. Wegen des geringen Gehaltes der französischen Sodaaschen an kohlensaurem Natrium waren gegen Ende vorigen Jahrhunderts namentlich von französischen Chemikern zahlreiche Versuche — aber vergeblich — angestellt, aus dem Kochsalz eine Soda darzustellen, welche der aus Barilla gewonnenen an Güte gleich käme. Als schliesslich durch die Re-

Antwort. *Leblanc*'s Verfahren [1]) zerfällt in folgende Teile:

1). Darstellung von Natriumsulfat aus Koch- oder Steinsalz,

2). Ueberführung des Natriumsulfats in Rohsoda,

[1]) Siehe Erkl. 340.

volutionskriege die Zufuhr der Pflanzensoda aus Spanien nach Frankreich erschwert war, bestimmte der Wohlfahrtsausschuss (1793), dass von den Bürgern die über Sodafabrikation gesammelten Erfahrungen im Interesse des Staates einer Kommission zur Prüfung mitgeteilt werden sollten, um auf diese Weise event. die wegen Mangels an Soda sehr geschädigten Industriezweige wieder zu heben. Von den unzähligen Vorschlägen wurde jedoch nur der des Wundarztes *Leblanc* für praktisch durchführbar erkannt, und diese Methode ist bis auf die allerneueste Zeit, bis zum Aufkommen des Ammoniakverfahrens, fast ausschliesslich angewendet worden.

3). Reinigen der Rohsoda, d. i. Umwandlung in gereinigte Soda,

4). Aufarbeitung der Sodarückstände, besonders Zurückgewinnung des Schwefels.

Frage 115. Auf welche Weise wird bei dem *Leblanc*'schen Sodaprozesse aus Koch- oder Steinsalz Natriumsulfat dargestellt?

Antwort. Das Koch- oder Steinsalz wird erstens durch Erhitzen mit Schwefelsäure, sog. Kammersäure, in Natriumsulfat [1]) übergeführt, entsprechend den zwei Gleichungen:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Chlornatrium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Natrium — Chlorwasserstoff

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

Chlornatrium — Saures schwefelsaures Natrium — Natriumsulfat („Sulfat“) — Chlorwasserstoff

Diese Umwandlung geschieht in den sog. Sulfatöfen, welche ursprünglich sehr einfach, zur Zeit den Fortschritten der Technik entsprechend wesentlich modifiziert sind. Anfänglich benutzte man offene Flammenöfen, in welchen das bei der Reaktion sich bildende Chlorwasserstoffgas mit den Verbrennungsprodukten der zum Heizen verwandten Kohlen entwich [2]). Wegen der damit verbundenen Unzuträglichkeiten kamen bald geschlossene Flammenöfen in Gebrauch, welche mit Kondensatoren, d. i. in Reihen gestellten thönernen Woulff'schen Flaschen verbunden wurden, wodurch das Ausströmen der Chlorwasserstoffdämpfe in die Luft verhindert und eine, namentlich bei der Chlorkalkgewinnung, verwendbare Salzsäure gewonnen wurde. Am vorteilhaftesten sind die Muffelöfen [3]), siehe Fig. 4, bei welchen

Erkl. 341. Da das in der Natur vorkommende, sowie das bei verschiedenen Prozessen als Nebenprodukt gewonnene Natriumsulfat (namentlich aus der nach Abscheidung des Kochsalzes aus Meerwasser restierenden Mutterlauge) für die Sodafabriken bei weitem nicht ausreicht, so wird das Salz bei der Sodafabrikation stets speziell bereitet. Die Umsetzung erfolgt in der Weise, dass sich zunächst aus 1 Molekul Kochsalz und 1 Molekul Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Chlornatrium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Natrium — Chlorwasserstoff

1 Molekul saures Natriumsulfat unter Salzsäureentwickelung bildet. Die Umwandlung des letzteren in neutrales Natriumsulfat nach der Gleichung:

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

Saures schwefelsaures Natrium — Chlornatrium — Natriumsulfat — Chlorwasserstoff

geht erst bei höherer Temperatur vor sich.

Die Kochsalzmengen, welche in diesem Zweige der Technik verarbeitet werden, sind so bedeutend, dass die als Nebenprodukt entstehende gasförmige Chlorwasserstoffsäure nach ihrer Absorption durch Wasser hinreicht, um den augenblicklichen Bedarf an Handelsware, sog. roher Salzsäure, zu decken.

Erkl. 342. In früheren Zeiten, wo die Salzsäure einen weniger begehrten Handelsartikel ausmachte, war das gasförmige Nebenprodukt eine grosse Last für die Sodaindustriellen. Man liess es daher anfangs ohne weiteres in die Luft entweichen und begann erst, nachdem dies von den Behörden wegen der so bedingten schädigenden Einflüsse auf die Vegetation untersagt wurde, die Salzsäuregase in rationeller Weise zu kondensieren. Jetzt bildet die Salzsäure ein äusserst

---

[1]) Siehe Erkl. 341.
[2]) „ „ 342.
[3]) „ „ 343.

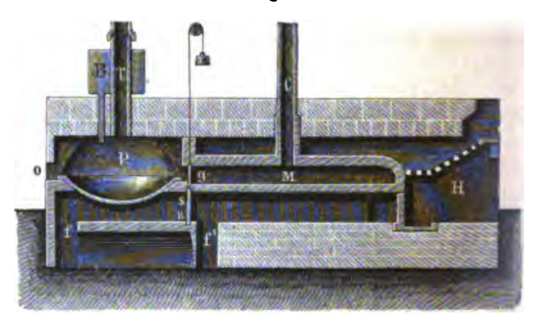
wichtiges Nebenprodukt, welches in zahlreichen anderen Fabrikationszweigen sehr ausgedehnte Anwendung findet.

Erkl. 343. Die am häufigsten benutzten Sulfatöfen, deren Konstruktion aus Fig. 4 ersichtlich ist, bestehen hauptsächlich aus zwei Teilen, der Pfanne *P* und der Muffel *M*. Letztere wird von den Flammen des auf Herd *H* befindlichen Heizmaterials umspielt, so dass die Muffel am stärksten erhitzt wird, während die Pfanne *P* einer weniger hohen Temperatur ausgesetzt ist. Das Kochsalz wird durch die Oeffnung *o* und die Schwefelsäure aus dem Trichter *B* in die Pfanne *P* gebracht, in welcher dann die Bildung von saurem Sulfat vor sich geht. Nach einer bestimmten Zeit wird das Reaktionsgemisch nach Entfernung des Gangschiebers *g* in die Muffel *M*, welche auch Calcinierraum heisst, übergeführt. Infolge der hier herrschenden höheren Temperatur bildet sich nunmehr neutrales Natriumsulfat. Selbstverständlich muss während des Prozesses von aussen die Schmelze tüchtig umgerührt werden. Der Schieber *ss* ermöglicht einen Abschluss der Feuergase von der Pfanne *P* und direkte Ueberführung der ersteren durch den Fuchs *f* in den Kamin, während bei geöffnetem Schieber *ss* die Flammen den Boden der Pfanne bestreichen und alsdann durch den Fuchs *f'* in den gleichen Kamin gelangen. Die in der Pfanne *P* sich bildende Salzsäure entweicht durch den aus Thonröhren zusammengesetzten Turm *T*, die in der Muffel *M* entstandene durch den Kanal *C*, welcher ebenso wie der Turm *T* zu den Kondensationsapparaten (siehe unten) führt.

Erkl. 344. In neuester Zeit hat man versucht, die Handarbeit, welche für den Betrieb von Oefen wie der zuletzt erwähnte erforderlich ist, durch Einschaltung von Rührwerken, die von Maschinen getrieben werden, zu umgehen. Ein derartiger mechanischer Sulfatofen ist in Fig. 5 dargestellt. Die Flamme des auf einem kleinen Herde *f* befindlichen Heizmaterials passiert die Oeffnung *o*, streicht über die flache Schale *ss* und wird durch den Kanal *o'* in den Kamin *k* geleitet, welcher zu den Kondensationsräumen führt. Auf einem in der Mitte der Schale angebrachten Zapfenlager *z* ruht eine Walze *W*, an welcher vermittelst horizontaler Stangen vier sogenannte Pflüger *pp* befestigt sind. Letztere bewirken infolge ihrer Verbindung mit dem Zahnradsystem $r\,r_1$ eine sehr innige Mischung der jedesmaligen Beschickung. Bei solchen Oefen ist es nicht nötig, eine Trennung der Operationen, wie sie sonst in der Pfanne und dem Calcinierraum vorgenommen wird, eintreten zu lassen. Vielmehr werden beide Prozesse in dem gleichen Raume zu Ende geführt.

die Flamme mit der Beschickung überhaupt nicht in Berührung kommt, daher auch das entstandene Salzsäuregas mit den Verbrennungsprodukten des Heizmaterials nicht vermischt wird und leichter kondensiert werden kann.

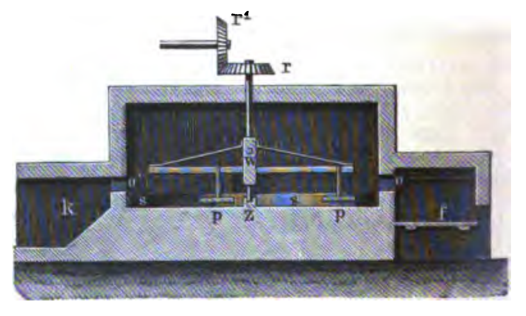
Figur 4.



Derartige Oefen wendet man heute fast ausnahmsweise in Deutschland, Frankreich und Belgien an, während die englischen insofern komplizierter sind, als dieselben noch einen besonderen Feuerherd für die Pfanne besitzen.

In neuester Zeit sind sog. mechanische Sulfatöfen, siehe Figur 5, in Vorschlag gebracht und an verschiedenen Orten bereits in Gebrauch gekommen. Bei denselben können beide Prozesse: 1). der in der Pfanne, 2). der in dem Calcinierofen gleichzeitig ausgeführt werden[1]).

Figur 5.



Die Umwandlung des Steinsalzes in Natriumsulfat kann zweitens noch in der Weise erfolgen, dass man (zweckmässig in poröse Form gebrachtes) Kochsalz in eisernen Cylindern, deren mehrere mit

[1]) Siehe Erkl. 344.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält** sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**

4). **Monatlich** erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). **Das Werk** enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). **Das Werk** ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

764. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Forts. v. Heft 736. — Seite 113—128. Mit 5 Figuren.

NOV 11 1890





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 736. — Seite 113—128. Mit 5 Figuren.

Inhalt:

Ueber die chemischen Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff. — Ueber die Verwertung der beim Leblancschen Sodaprozesse entstehenden Nebenprodukte. — Ueber Solvays Sodaprozess, den sog. Ammoniaksodaprozess. — Ueber Darstellung von Soda aus Kryolith. — Ueber die Eigenschaften, Verwertung und die Geschichte des Natriumkarbonats, der Soda. — Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Natrium im allgemeinen.

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 345. Obwohl eine Umwandlung des Kochsalzes in Natriumsulfat mittels schwefliger Säure schon lange bekannt war, so ist es doch erst *Hargreaves* und *Robinson* gelungen, dieselbe für die Technik rentabel zu gestalten. Das in poröse Form gebrachte Kochsalz wird in gusseisernen, untereinander verbundenen Cylindern, welche auf ca. 500° erhitzt werden, überführt. In diese tritt das aus Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf bestehende Gasgemisch von oben ein. Nachdem im ersten Cylinder die Reaktion beendigt, wird derselbe ausgeschaltet, von neuem gefüllt und nun als letzter eingeschaltet. In dieser Weise fortfahrend wechseln sämtliche Cylinder ihre Plätze. Die zu diesem kontinuierlichen Prozesse erforderliche Temperatur von 500—550° wird dadurch erzeugt, dass überhitzter Wasserdampf zugleich mit heissem Schwefligsäuregas, das direkt aus einem Pyritofen entströmt, in die Cylinder eingeleitet wird. Die aus letzteren austretenden Gase enthalten vorwiegend Chlorwasserstoffgas, ferner Wasserdampf, Sauerstoff und sehr viel Stickstoff. Diesem Gasgemische kann indessen leicht durch Absorption das Salzsäuregas entzogen werden.

einander verbunden sind, der Einwirkung [1]) von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf bei höherer Temperatur aussetzt. Letzteres Gasgemisch, welches von oben in die Cylinder eindringt, wirkt bei der erforderlichen Temperatur (500—550°) in der Weise auf das Chlornatrium, dass dieses im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlor-natrium}}{4\,NaCl} + \underset{\text{Schwefel-dioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{2\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl}$$

unter Entwickelung von Salzsäuregas in Natriumsulfat übergeführt wird.

[1]) Siehe Erkl. 345.

Frage 116. Auf welche Weise wird die in den Sulfatöfen entstehende gasförmige Salzsäure kondensiert?

Antwort. Zur Kondensation der in den Sulfatöfen sich bildenden gasförmigen Salzsäure dienen:

1). sog. Bombonnes,
2). Säuretröge und
3). Kokestürme.

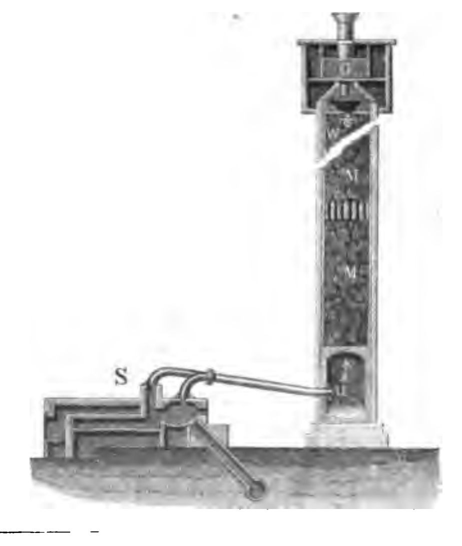
Während die sog. Bombonnes [1]), d. s.

Erkl. 346. Die für die Kondensation der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure noch vielfach benutzten Bombonnes sind grosse, aus Thon angefertigte Gefässe, welche zwei weite Oeffnungen und ziemlich unten am Boden eine dritte engere zum Ablassen der wässerigen Salzsäure besitzen. Mehrere derselben werden zu einem Systeme vereinigt, so dass die Gase aus dem Sulfatofen sämtliche Bombonnes passieren müssen und dadurch ziemlich das ganze Chlorwasserstoffgas auch absorbiert wird.

Erkl. 347. In England wendet man an Stelle der ziemlich leicht zerbrechlichen Bombonnes Säuretröge an, welche aus gut geteerten Sandsteinplatten konstruiert sind und eine längere Berührung der Gase aus den Sulfatöfen mit dem Absorptionswasser ermöglichen. Indessen diese Säuretröge und obige Bombonnes genügen wohl für kleinere Fabriken, bei grösseren Betrieben erweisen sich dieselben jedoch als nicht ausreichend.

Erkl. 348. Um in grösseren Sodafabriken die aus den Sulfatöfen entweichende gasförmige Salzsäure möglichst vollständig zu kondensieren, wendet man sog. Kokestürme an. Ihre Benutzung empfahl zuerst im Jahre 1836 *Gossage*. Dieselben sind turmartige, viereckige Gebäude, siehe Fig. 6, welche in ihrem Innern mit Kokes oder anderem porösen Materiale gefüllt sind. Vermittelst Pumpwerke gelangt das Wasser in den oberen Raum *O* jener Kokestürme; aus

Figur 6.



[1]) Siehe Erkl. 346.

diesen strömt dasselbe durch die engen Oeffnungen eines Segnerschen Wasserrades *W* und fliesst, auf diese Weise fein verteilt, über die den Turm im Innern füllende poröse Masse *M*. Aus den Gasen, welche den Sulfatöfen *S* entstammen und von unten bei *u* in jene Türme eintreten, wird durch das langsam herabsickernde Wasser ziemlich das gesamte Chlorwasserstoffgas absorbiert, so dass sich im untern ausgemauerten Raume eine mehr oder weniger konzentrierte rohe Säure ansammelt. — In der Grossindustrie sind meistens mehrere derartige Türme für ebenso viele Sulfatöfen in einem gemeinschaftlichen Baue vereinigt.

thönerne, nach Art von Woulffschen Flaschen konstruierte Gefässe, deren mehrere unter einander stets verbunden sind, und die namentlich in England gebräuchlichen Säuretröge [1]), welche aus mit heissem Teer bestrichenen Sandsteinplatten zusammengefügt sind, nur für kleinere Fabriken zur völligen Kondensation des Salzsäuregases ausreichen, müssen in grösseren Sodafabriken besondere turmartige Apparate, welche mit Kokes oder anderem porösen Materiale gefüllt sind [sog. Kokestürme [2])], angewandt werden, siehe Fig. 6. Das salzsäurehaltige Gas der Sulfatöfen tritt von unten in jene Türme ein und gibt sein Chlorwasserstoffgas fast vollständig an das Wasser ab, welches in Form eines feinen Regens von oben herabträufelt.

---

[1]) Siehe Erkl. 347.
[2]) „ „ 348.

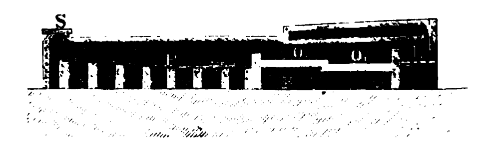
Frage 117. Wie wird die Umwandlung des in den Sulfatöfen dargestellten Natriumsulfats in Rohsoda ausgeführt?

Antwort. Um das Sulfat in Rohsoda überzuführen, wird dasselbe mit Kalkstein und Steinkohle [1]) gemengt in Flammenöfen (sogen. Sodaöfen) geglüht. Hierbei wird zuerst das Sulfat von der Kohle entsprechend der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

Natrium-sulfat	Kohlen-stoff	Natrium-sulfid	Kohlen-dioxyd

Figur 7.



in Natriumsulfid unter Kohlendioxydentwickelung verwandelt. Ersteres setzt sich dann mit dem kohlensauren Calcium in folgender Weise:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Natrium-sulfid	Calcium-karbonat	Natrium-karbonat	Calcium-sulfid

---

[1]) Siehe Erkl. 349.

Erkl. 349. Für die in den Sulfatöfen benutzte Kohle ist der Stickstoffgehalt von grosser Bedeutung, weil nach der jeweiligen Menge desselben ($^1/_2$—$1^3/_4$ %) auch wechselnde Mengen von Ammoniak, Cyannatrium und cyansaurem Natrium gebildet werden. Von dem Eisen der Gefässe wird das Cyannatrium in Ferrocyannatrium verwandelt [$Na_4Fe(CN)_6$], welches beim Calcinieren der Soda in Eisenoxyd übergeht, durch das die Soda ein mehr oder weniger gelbes Aussehen erhält.

Das Natriumsulfat kann direkt benutzt werden, wie es aus dem Sulfatofen kommt; der Kalkstein, welcher möglichst rein und weich sein muss, wird in Stücke von der Grösse einer halben Haselnuss zerschlagen, und die Steinkohle, am vorteilhaftesten die anthracitartige, in Stücken von ca. Haselnussgrösse verwandt.

Nach verschiedenen Angaben enthält eine einzige Beschickung im Durchschnitt 150 k Natriumsulfat, 79—80 k Kohle und 158 k kohlensauren Kalk.

Ein solches Gemenge wird durch seitliche Thüren zunächst auf den hinteren Teil *h* des Ofens geschafft (siehe Fig. 7), dort unter öfterem Umrühren vollständig ausgetrocknet und vorgewärmt. Alsdann wird die Füllung mittels Krücken auf den vorderen Teil o_1 und *o* des Herdes überführt und hier unter sorgfältigem Umrühren der dort herrschenden hohen Temperatur (700

bis 900° ca.) ausgesetzt. In dieser heissen Ofenzone entweicht aus dem anfangs breiartigen Gemenge zunächst Kohlendioxyd, während die Masse selbst allmählich dünnflüssig wird. Sobald letztere wieder zäher wird, treten Kohlenoxydblasen auf, welche sich entzünden und infolge des Natriumgehaltes der Schmelze mit intensiv gelber Flamme verbrennen. An der relativen Menge dieser Gasblasen und an der Härte der Schmelze erkennt der Arbeiter das Ende der Reaktion, d. h. den Moment, in welchem die Masse aus dem Ofen zu entfernen ist. Das gegen Ende der Reaktion auftretende Kohlenoxyd entsteht durch Einwirkung der Kohle auf das Calciumkarbonat. Bei der herrschenden hohen Temperatur setzen sich nämlich beide nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{2CaCO_3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{2CaO} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$$

zu Calciumoxyd und Kohlenoxyd um. Die den Herd verlassenden heissen Flammengase streichen zunächst über Pfannen *P*, in denen sich Sodalauge befindet, welche auf diese Weise konzentriert wird, und treten nun erst in den Schornstein *S*.

Erkl. 350. Die rotierenden Oefen (s. Fig. 8), welche nur für den Betrieb im grossen mit Vorteil verwandt werden, bestehen aus dem gusseisernen, im Innern mit feuerfestem Steinmaterial ausgefütterten Cylinder *C*, welcher horizontal um seine Achse drehbar ist. Derselbe wird mittels des Ofens *O* geheizt. Die Flammen des auf dem Herde befindlichen Brennmaterials schlagen durch den Cylinder und streichen nun über die in dem Gebäude *G* aufgestellten Pfannen, um so gleichzeitig die Sodalauge, welche in letztere kontinuierlich einfliesst, zu konzentrieren.

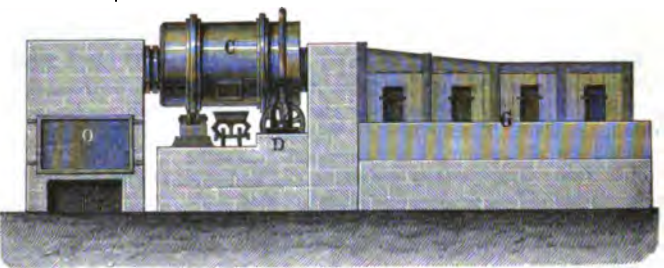
Vermittelst solcher Oefen können auf einmal bis zu 1500 k Sulfat verarbeitet werden.

Die mit dem Cylinder verbundene Dampfmaschine *D* bezweckt die Drehung desselben, welche anfangs langsam ist, allmählich aber bis zu einer Geschwindigkeit von ca. 5 Drehungen in der Minute beschleunigt wird. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Umsetzung beendigt; die geschmolzene Masse lässt man alsdann aus den Oeffnungen in die auf Schienen ruhenden eisernen Wagen fliessen. Nach dem Erkalten der Schmelze beginnt die Auslaugung derselben behufs Gewinnung von reiner Soda (siehe unten).

zu Natriumkarbonat (Soda) und Calciumsulfid = Schwefelcalcium um. Die für diesen Prozess, die sogen. Sodaschmelze, gebräuchlichen Oefen sind entsprechend der Fig. 7 eingerichtet.

Mehr und mehr sind namentlich in der letzten Zeit in englischen Fabriken


Figur 8.



rotierende Oefen [1]) zur Ueberführung des Natriumsulfats in Rohsoda verwandt. Die Fig. 8 erläutert einen derartigen rotierenden Ofen oder Cylinderofen.

[1]) Siehe Erkl. 350.

Frage 118. Welche Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt die beim *Leblanc*'schen Prozesse gewonnene Rohsoda?

Antwort. Das beim *Leblanc*'schen Sodaprozesse entstandene Produkt[1]), die „Rohsoda"[2]), bildet eine blaugrüne, harte, schlackenartige, mit Kokesteilchen gemengte Masse, welche in Form von grossen Bällen, sog. Broden, aus den Oefen genommen wird. Dieselben enthalten vorwiegend Natriumkarbonat und Schwefelcalcium, ausserdem aber neben dem unveränderten Material (Kohle, Calciumkarbonat und Natriumsulfat) noch zahlreiche Salze, Sulfide, Oxyde u. s. w., die sich entweder während der Reaktion gebildet haben oder von vornherein den Ausgangsmaterialien beigemengt waren.

In der folgenden Tabelle seien der Uebersichtlichkeit wegen die auf analytischem Wege gefundenen Bestandteile von drei Rohsodaarten: I deutschen, II englischen und III französischen Ursprungs angegeben:

	I	II	III
Natriumkarbonat . .	44,41	36,88	44,79
Natriumsulfat . . .	1,54	0,39	0,92
Natriumchlorid . .	1,42	2,53	1,85
Natriumsilikat . . .	—	1,18	1,52
Natriumaluminat . .	—	0,69	1,44
Calciumsulfid . . .	28,87	28,68	29,96
Kalk [Aetzkalk, aus Calciumkarbonat entstanden[3])] . .	10,44	9,27	9,68
Calciumkarbonat . .	3,20	3,31	5,92
Eisenoxyd	1,75	2,66	1,21
Kohle	5,32	7,00	1,20
Calciumsulfit . . .	—	3,78	
Magnesia	0,10	0,25	
Magnesiasilikat . .	—	—	
Alaunerde	0,79	1,13	
Eisensulfid	—	0,37	1,51
Kieselerde	0,89	—	
Sand	2,20	0,90	
Ultramarin	—	0,96	
Wasser	—	0,22	

[1]) Siehe Erkl. 351.
[2]) „ „ 352.
[3]) „ „ 349.

Erkl. 351. Zu erwähnen ist, dass die Rohsoda, sobald der Prozess (Einwirkung von Kohle und Kreide auf Natriumsulfat) zu früh unterbrochen wurde, flüssig bleibt, während umgekehrt beim allzulangen Verweilen der Schmelze in den Oefen, d. i. bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwickelung, ein Produkt erhalten wird, welches infolge der beigemengten Schwefelnatriumverbindungen (Natriummono- und disulfid) eine rote Farbe besitzt.

Bei richtig geleitetem und normal verlaufenen Prozesse muss sich die Schmelze leicht von den zum Transport verwandten Wagen ablösen lassen und eine blaugrüne, nicht schwarze, Farbe besitzen.

Erkl. 352. Während früher die aus den Sodaöfen gewonnene Rohsoda direkt in den Handel gebracht und hauptsächlich in der Seifensiederei verwandt wurde, wird dieselbe jetzt fast immer gleich in den Sodafabriken gereinigt.

Frage 119. Wie geschieht die Umwandlung der Rohsoda in die sog. gereinigte Soda?

Antwort. Behufs Reinigung wird die Rohsoda zerkleinert und darauf in besonders konstruierten Apparaten mit Wasser ausgelaugt[1]). Letztere bestehen aus einem Systeme von Kästen aus Eisenblech mit falschen Böden, sog. Siebböden,

[1]) Siehe Erkl. 353.

Erkl. 353. Zum Auslaugen der Rohsoda diente bis vor wenigen Jahren der von *Clement* und *Desormes* konstruierte Apparat, welcher aus einer grösseren Zahl eiserner, vierseitiger, siebartig durchlöcherter Kästen besteht, die mit der zerkleinerten Rohsoda gefüllt und in

treppenförmig angeordnete, mit Wasser gefüllte eiserne Behälter eingehängt werden. Bei einem derartigen Systeme kann leicht das Wasser aus dem einen Behälter mittels eines gebogenen Rohrs in den nächst tieferen abgelassen werden, so dass zuletzt eine sehr konzentrierte Lauge erhalten wird.

Erkl. 354. Meistens wendet man jetzt aus Eisenblech gearbeitete vierseitige Kästen an, siehe Figur 9, welche einen siebartigen, auf T-Eisen ruhenden zweiten Boden besitzen. Gewöhnlich befinden sich mehrere solcher Auslaugekästen in einer Reihe aufgestellt. Vermittelst Uebersteigröhren *u*, welche durch Ventile verschliessbar sind, lässt sich der Inhalt des einen in den benachbarten Kasten überführen. Nachdem die Lauge eine bestimmte Konzentration erreicht hat, wird sie durch die beweglichen Röhren *r* oder durch die Hahne *h* in die Rinnen *s s* fliessen gelassen, welche zu den Sammelgefässen *G G* führen, aus denen die Lauge nach dem Absetzen mittels der Pumpwerke *P P* sofort in die Verdampfungspfannen überführt wird.

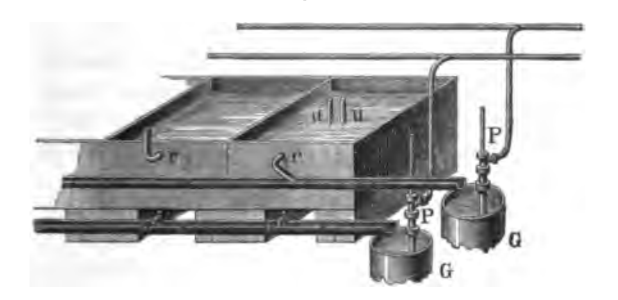
und haben die in nachstehender Fig. 9 angedeutete Anordnung [1]).

Weil die auf obige Weise gewonnene Rohlauge stets durch mitgerissene Sodateilchen getrübt ist, wird dieselbe zunächst in Klärkästen geschöpft und aus diesen, nach erfolgter Klärung, gleich in die Verdampfungspfannen abgelassen [2]). Erwähnt sei die Zusammensetzung einer solchen Rohlauge aus der Fabrik Rhenania bei Aachen, welche nach *Mohrs* Untersuchungen bei einem spezifischen Gewichte von 1,252 in 100 Teilen:

23,6	Natriumkarbonat
0,5	Kochsalz
0,23	Natriumsulfat
0,3	Natriumthiosulfat
0,13	Natriumsulfid

enthielt.

Figur 9.



Erkl. 355. Zum Verdampfen der Rohlauge werden stets die Feuerungsgase benutzt; aus diesem Grunde sind die Verdampfungspfannen in sämtlichen Fabriken so aufgestellt, dass sie von den Flammen, resp. heissen Feuergasen, berührt werden, wodurch eine, wenn auch langsame, Konzentration ermöglicht wird.

Erkl. 356. Von den in der Rohlauge enthaltenen Eisenverbindungen kommt hauptsächlich das Schwefeleisennatrium in Frage. Um dasselbe zu entfernen, setzt man zu der Lauge geringe Mengen eines Mangansalzes (Manganchlorür = $MnCl_2$) hinzu und bläst bei einer Temperatur von ca. 50° Luft und Wasserdampf ein. Dadurch wird das Manganoxydulsalz zu Mangansuperoxyd oxydiert, welches seinerseits das Natriumsulfid in -sulfat überführt, in welchem das Ferrosulfid nicht löslich ist, so dass dieses nunmehr ausfällt. Durch den Sauerstoff der eingeblasenen Luft wird das Mangansuperoxyd fortwährend regeneriert, infolgedessen eine kleine Menge Mangansalz genügt, um aus

Ferner enthalten die meisten Rohlaugen bestimmte Eisenverbindungen [3]), welche ersteren eine gelbe bis rote Färbung erteilen und behufs Gewinnung einer absolut farblosen, kristallisierten Soda entfernt werden müssen. Nachdem dies geschehen und die Rohlauge durch längeres Stehenlassen geklärt ist, wird dieselbe in grossen, flachen, eisernen Pfannen, welche auf den Sodaöfen stehen und durch die Abzugsgase erhitzt werden, verdampft. Die in Form eines kristallinischen Pulvers sich ausscheidende Soda ($Na_2CO_3 + 2H_2O$) wird abgeschöpft („gesoggt"), auf mit Blei überzogene schräge Platten gebracht, von denen die abtropfende Lauge in die

[1]) Siehe Erkl. 354.
[2]) „ „ 355.
[3]) „ „ 356.

grossen Quantitäten Rohlauge das gelöste Eisensulfid zu entfernen.

Erkl. 357. Die nach dem Herausschöpfen der Soda hinterbleibende Mutterlauge enthält viel Aetznatron, welches zum Teil in folgender Weise entstanden ist. Durch Einwirkung der Kohle auf Calciumkarbonat bildet sich stets etwas Calciumoxyd [1]), wie bereits erwähnt. Beim Auslaugen der Soda mit Wasser geht dieses natürlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Calciumhydroxyd} \\ (= \text{gelöschter Kalk})}}{Ca(OH)_2}$$

in Calciumhydroxyd = gelöschten Kalk über, durch welchen das Natriumkarbonat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}}}{Ca(OH)_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{karbonat}}}{Na_2CO_3} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{karbonat}}}{CaCO_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}}}{2\,NaOH}$$

in Natriumhydroxyd übergeführt wird.

[1]) Siehe Erkl. 349.

Erkl. 358. Die grösste Menge Soda kommt als calcinierte oder gebrannte Soda in den Handel; nur ein kleiner Teil wird auf reine „kristallisierte Soda" verarbeitet.

Erkl. 359. Die grösste Menge Soda wird in England produziert; statistischen Mitteilungen zufolge sind in diesem Lande während des Jahres 1876 nicht weniger als 430800 Tonnen Soda dargestellt, von denen über die Hälfte exportiert wurde. Obgleich in Deutschland die Sodaindustrie zu hoher Blüte gelangt ist, so wird hier doch bei weitem noch nicht so viel produziert, als für die Deckung des ganzen Bedarfs erforderlich ist. Nach *Hasenclever* beträgt die Gesamtproduktion Deutschlands (auf 90prozentige Soda berechnet) durchschnittlich im Jahre 58000 Tonnen und der Import ca. 15000 Tonnen, also ca. 25 % der inländischen Fabrikation.

Pfannen zurückfliessen kann, und zuletzt auf dem Herde eines mit Kokes geheizten Flammenofens unter Umrühren getrocknet und calciniert. Das hierbei gewonnene Produkt [1]) kommt unter dem Namen „calcinierte gereinigte Soda oder trockenes Sodasalz" [2]) in den Handel. Selbstverständlich ist der Gehalt dieses Salzes an kohlensaurem Natrium ein wechselnder, da es jedem einzelnen Fabrikanten überlassen bleibt, mit dem Eindampfen früher oder später aufzuhören, so dass sich ausser dem Natriumkarbonat auch andere Salze, namentlich Natriumsulfat und Chlornatrium ausscheiden, wodurch die Reinheit des obigen Sodasalzes natürlich verringert wird. Will man absolut reines Natriumkarbonat darstellen, so muss die calcinierte (ausgesoggte) Soda („calcinierte gereinigte Soda oder trockenes Sodasalz") in kristallisierte Soda („kristallisiertes Sodasalz") übergeführt werden. Dies geschieht auf folgende Weise: Man löst die ausgesoggte Soda in heissem Wasser zu einer Lösung von 25° B. und fügt zu derselben (auf 1000 Teile 1 Teil) Kalk. Dieser verwandelt sich nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}\\\text{(gelösch-}\\\text{ter Kalk)}}}{Ca(OH)_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{karbonat}}}{Na_2CO_3} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{karbonat}}}{CaCO_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}}}{2\,NaOH}$$

in kohlensaures Calcium, welches beim Ausfallen die in der Flüssigkeit suspendierten Verunreinigungen vollkommen mitreisst. Die heisse, nunmehr klare Lösung wird in eisernen Kristallisiergefässen erkalten gelassen. Nach ca. 24 Stunden sind die Gefässwände mit grossen Kristallen von kristallisierter Soda ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) bedeckt; letztere werden losgelöst, abgespült und nach dem Abtropfen sofort verpackt, weil sie an der Luft infolge von Wasserverlust sich verändern („verwittern"). Die so gewonnene Soda bildet unter dem Namen „kristallisierte Soda oder kristallisiertes Sodasalz" ein wichtiges Handelsprodukt.

[1]) Siehe Erkl. 357.
[2]) „ „ 358.
[3]) „ „ 359.

Ueber die Verwertung der beim Leblancschen Sodaprozesse entstehenden Nebenprodukte.

Frage 120. Was ist über die Verwertung der beim *Leblanc*schen Sodaprozesse gewonnenen Nebenprodukte anzuführen?

Antwort. Beim *Leblanc*schen Sodaprozesse ist die Verwertung d. h. Nutzbarmachung der Nebenprodukte [1]):

1). der Mutterlauge und

2). des sog. Sodarückstandes

von hoher Bedeutung.

1). Die **Mutterlauge**, welche einerseits nach dem Aussoggen der calcinierten gereinigten Soda, andererseits nach dem Auskristallisieren der reinen kristallisierten Soda hinterbleibt, wird entweder auf Aetznatron [2]) oder ebenfalls auf Natriumkarbonat verarbeitet. Im ersteren Falle wird die Lauge bis zum spezifischen Gewicht 1,08 eingedampft und darauf mit Kalkmilch gelöscht. Hierbei entsteht aus dem in der Lauge enthaltenen Natriumkarbonat entsprechend der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

Natrium-karbonat; Calcium-hydroxyd (gelöschter Kalk oder Kalkmilch); Natrium-hydroxyd; Calcium-karbonat

neben unlöslichem Calciumkarbonat Aetznatron, welches in Lösung bleibt. Durch Stehenlassen wird das Gemisch geklärt, die klare Lösung alsdann abgezogen und in flachen, eisernen Pfannen unter Zusatz von etwas Natriumnitrat [3]) bis zum spezifischen Gewichte 1,35 eingedampft. Von den bei dieser Konzentration ausgeschiedenen Salzen wird die überstehende ätznatronhaltige Flüssigkeit abgegossen und in eisernen Pfannen zur Trockne, darauf zum Schmelzen erhitzt, wobei ziemlich reines Aetznatron zurückbleibt.

Ausserdem wird — wenn auch seltener — aus der Mutterlauge wiederum Natriumkarbonat gewonnen. Dies geschieht auf folgende Weise: Die Lauge wird eingedampft, mit Sägespähnen oder Kohlenstaub gemischt und zuletzt in

Erkl. 360. Die Mutterlaugen enthalten ausser Natriumkarbonat vorwiegend Aetznatron, dessen Bildung ausser nach der in Erkl. 357 angegebenen Weise noch folgendermassen zu deuten ist. Ist in den Flammenöfen überschüssige Kohle vorhanden, so wirkt diese leicht auf das zunächst entstandene Natriumkarbonat weiter ein, welches nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + 2C = Na_2O + 3CO$$

Natrium-karbonat; Kohle; Natrium-oxyd; Kohlen-monoxyd

unter Kohlenoxydentwicklung in Natriumoxyd verwandelt wird. Letzteres setzt sich alsdann später in den Auslaugekästen mit dem Wasser nach der Gleichung:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Natrium-oxyd; Wasser; Natrium-hydroxyd

zu Aetznatron um.

Ausser dem kohlensauren Natrium und Aetznatron kommen in den Mutterlaugen in untergeordnetem Masse noch Natriummonosulfid, Natriumpolysulfide, thioschwefelsaures Natrium, gewisse Cyanverbindungen und Eisensulfid, letzteres meist in Verbindung mit Schwefeleisen als Schwefeleisennatrium, vor. Diese Doppelverbindung bedingt die gelbrote Farbe der aus solchen Laugen (Rotlaugen) abgeschiedenen Soda.

Erkl. 361. Der Zusatz von Natriumnitrat bezweckt die Oxydation der Sulfide und Cyanverbindungen, welche in den Laugen enthalten sind. Natriumsulfid z. B. wird von dem Salpeter nach der Gleichung:

$$Na_2S + 2NaNO_3 = Na_2SO_4 + Na_2O + N_2 + O$$

Natrium-sulfid; Natrium-nitrat; Natrium-sulfat; Natrium-oxyd; Stick-stoff; Sauer-stoff

in das schwerer lösliche und dabei auskristallisierende Natriumsulfat verwandelt. Von dem Salpeter werden die Cyanverbindungen unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung sowie Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt.

Erkl. 362. Von grossem Interesse sind die Sodarückstände. In den ersten Jahren nach der Einführung des *Leblanc*schen Sodaprozesses waren dieselben ein grosser Uebelstand für derartige Fabriken, da sie sich in grossen Massen ansammelten, also viel Platz auf dem Fabrikterrain einnahmen und beim Liegen an der Luft

[1]) Siehe Erkl. 360.
[2]) „ „ 303.
[3]) „ „ 361.

eine so energische Oxydation erfuhren, dass der gleichfalls abgeschiedene Schwefel zur Entzündung gelangte, das so entstandene Schwefeldioxyd seinerseits die benachbarte Vegetation in hohem Masse schädigte. Ferner bildete sich in jenen Haufen, welche vorwiegend Calciumsulfid enthielten, unter dem Einflusse des in der Atmosphäre enthaltenen Kohlendioxyds entsprechend der Gleichung:

$$CaS + H_2O + CO_2 = H_2S + CaCO_3$$

Calciumsulfid, Wasser, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Calciumkarbonat

Schwefelwasserstoff, welcher seinerseits ebenfalls die umliegenden Gegenden aufs äusserste verpestete. Wo es daher möglich war, wie in Fabriken in der Nähe des Meeres, mussten auf gesundheitspolizeiliche Anordnung die Rückstände in besonderen Schiffen weit hinaus ins Meer geschafft und dort versenkt werden. In anderen Gegenden blieben dieselben indessen eine lästige Zugabe, welche trotz unzähliger Versuche lange Zeit hindurch nicht zu beseitigen war.

Mit dem Jahre 1863 erst begann die rationelle Aufarbeitung dieser Rückstände, d. h. die Zurückgewinnung des Schwefels, indem die Bemühungen *Guckelbergers* und *Monds* zu einem Verfahren führten, welches die Beseitigung aller jener mit den Sodarückständen verbundenen Unzuträglichkeiten ermöglichte.

Erkl. 363. Die nach dem *Mond*schen Verfahren in den Auslaugekästen bewirkte Oxydation verläuft in der Weise, dass das Calciumsulfid nach der Gleichung:

$$2CaS + O = CaS_2 + CaO$$

Calciumsulfid, Sauerstoff, Calciumdisulfid, Calciumoxyd

zum Teil in Calciumdisulfid verwandelt wird, welches alsdann partiell weiter entsprechend der Gleichung:

$$CaS_2 + O_3 = CaS_2O_3$$

Calciumdisulfid, Sauerstoff, Calciumthiosulfat

in Calciumthiosulfat übergeführt wird.

Erkl. 364. Nach dem verbesserten *Mond*schen Verfahren werden aus den Rückständen immerhin 50—60 % des darin enthaltenen Schwefels gewonnen. In neuester Zeit hat nun *Schaffner* eine Methode angegeben, nach welcher fast der Gesamtschwefel (bis 90 %) zurückgewonnen werden kann. Dies ist möglich, wenn die Sodarückstände mit heisser Chlormagnesiumlauge behandelt werden, wodurch sich der gesamte Schwefel des Calciumsulfids nach der Gleichung:

$$CaS + \underbrace{MgCl_2 + H_2O} = H_2S + CaCl_2 + MgO$$

Calciumsulfid, Magnesiumchloridlauge, Schwefelwasserstoff, Calciumchlorid, Magnesiumoxyd

in Schwefelwasserstoff verwandelt, von welchem weiter ein Teil zu Schwefeldioxyd oxydiert wird:

Flammenöfen calciniert, wobei der hauptsächlichste Bestandteil, das Aetznatron, in Natriumkarbonat übergeführt wird, indem das beim Verbrennen der Sägespäne bezw. der Kohlen sich bildende Kohlendioxyd folgende Umsetzung:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Natriumhydrat, Kohlendioxyd, Natriumkarbonat, Wasser

hervorruft.

Wichtiger ist indessen die Verarbeitung

2). der sog. Sodarückstände [1]), bei welcher es hauptsächlich auf Zurückgewinnung des Schwefels ankommt, der in Form von Schwefelsäure (Kammersäure) bei *Leblancs* Prozesse behufs Ueberführung des Kochsalzes in Natriumsulfat verwandt wird. Von den zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden ist die von *L. Mond* [2]) angegebene augenblicklich am meisten im Gebrauche. Hiernach werden die Sodarückstände in den Auslaugekästen durch Einblasen von Luft oxydiert [3]), dann ausgelaugt und nach dem Abziehen der Lauge von neuem oxydiert. Nachdem dies mehrmals wiederholt ist, werden die vereinigten Laugen in den Schwefelfällapparat, d. i. einen mittels Deckel verschliessbaren, mit Rührwerk versehenen, auf ca. 60° erhitzten hölzernen Behälter überführt und durch Salzsäure von bestimmter Konzentration zersetzt. Da unter Innehaltung bestimmter Vorschriften auf zwei Molekule Calciumsulfid ein Molekul Calciumthiosulfat gebildet wird, so findet beim langsamen Zufliessenlassen der Salzsäure folgende Umsetzung statt:

$$2CaS_2 + CaS_2O_3 + 6HCl = 6S + 3CaCl_2 + 3H_2O$$

Calciumdisulfid, Calciumthiosulfat, Salzsäure, Schwefel, Chlorcalcium, Wasser

Der hierbei entstehende Schwefel sinkt zu Boden, wird nach dem Ablassen der überstehenden Lauge mit Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und darauf

---

[1]) Siehe Erkl. 362.
[2]) „ „ 364.
[3]) „ „ 363.

$$H_2S + O_3 = H_2O + SO_2$$

Schwefelwasserstoff — Sauerstoff — Wasser — Schwefeldioxyd

In besonderen Apparaten wird nun das so erhaltene Schwefeldioxyd mit dem Schwefelwasserstoff zur Umsetzung gebracht, so dass der gesamte Schwefel in Freiheit gesetzt wird, wie es der Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2S = S_3 + 2H_2O$$

Schwefeldioxyd — Schwefelwasserstoff — Schwefel — Wasser

entspricht.

Interessant ist das *Schaffner*sche Verfahren auch insofern, als es einen kontinuierlichen Prozess — wenigstens nahezu — ermöglicht. Das nach obiger Gleichung entstandene Magnesiumoxyd wird nämlich durch die ebenfalls als Nebenprodukt gebildete Chlorcalciumlauge und durch Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + MgCl_2$$

Magnesiumoxyd — Chlorcalcium — Kohlendioxyd — Calciumkarbonat — Magnesiumchlorid

in Magnesiumchlorid verwandelt, welches von neuem zur Ueberführung des Calciumsulfids in Schwefelwasserstoff u. s. w. benutzt werden kann, während das gleichzeitig entstandene Calciumkarbonat in den Calcinieröfen als Ersatz für kohlensauren Kalk dient.

geschmolzen. Der so gewonnene Schwefel ist absolut rein und bildet ein wichtiges Nebenprodukt [1] in dem Sodaprozesse nach *Leblanc*.

[1]) Siehe Bd. I Erkl. 1336.

b). Ueber Solvays Sodaprozess, den sog. Ammoniaksodaprozess.

Frage 121. Auf welchem Prinzip beruht die Gewinnung von Soda nach dem *Solvay*schen Verfahren?

Erkl. 365. Die Darstellung von Soda aus Kochsalz und Ammoniumbikarbonat wurde zuerst 1838 in England von *Dyar* und *Hemming* fabrikmässig ausgeführt. *Schloesing* und *Rolland* verbesserten 1855 dieses Verfahren, indem sie eine konzentrierte Kochsalzlösung anwandten. Dieselbe wurde zunächst mit Ammoniak gesättigt und hierauf mit Kohlendioxyd behandelt. Indessen erst *Solvay* hat diese Methode so weit vervollkommnet, dass sie erfolgreich mit dem älteren *Leblanc*schen Verfahren konkurrieren konnte.

Erkl. 366. Das Ammoniumbikarbonat, durch welches das Kochsalz in Soda übergeführt wird, bildet sich aus Ammoniak, Kohlendioxyd und dem Wasser der Kochsalzlösung nach folgender Gleichung:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

Ammoniak — Kohlendioxyd — Wasser — Ammoniumbikarbonat

Antwort. Die bei *Solvays* Sodaprozesse [1]) in Frage kommende chemische Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$2NaCl + 2NH_4HCO_3 = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl$$

Chlornatrium — Ammoniumbikarbonat [2]) — Natriumbikarbonat — Chlorammonium

Aus Koch- oder Steinsalz wird zunächst Natriumbikarbonat gebildet, welches dann durch Erhitzen bis zur schwachen Rotglut in Natriumkarbonat nach der Gleichung:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Natriumbikarbonat — Natriumkarbonat — Wasser — Kohlendioxyd

verwandelt wird.

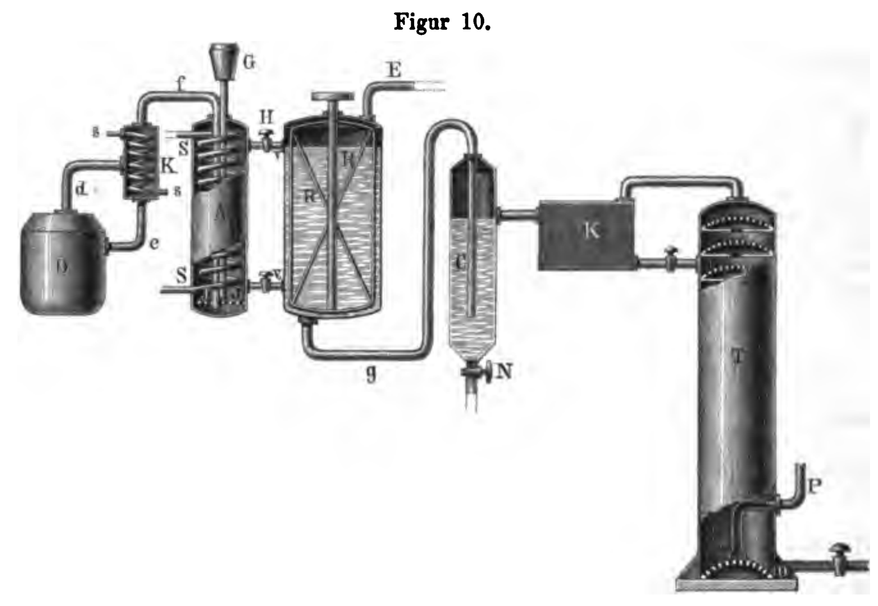
[1]) Siehe Erkl. 365.
[2]) „ „ 366.

Frage 122. Was ist über die technische Ausführung dieses Prozesses anzuführen?

Antwort. Die Ueberführung des Koch- oder Steinsalzes [1]) in Natriumkarbonat zerfällt in vier Operationen:

1). Darstellung einer Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration,
2). Sättigen dieser Kochsalzlösung mit Ammoniakgas,
3). Zersetzung der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Kohlendioxyd,
4). Ueberführung des Natriumbikarbonats in Natriumkarbonat.

Figur 10.



Die Darstellung der Kochsalzlösung von der bestimmten Konzentration, die Sättigung derselben mit Ammoniakgas und Kohlendioxyd geschieht in einer zusammenhängenden Reihe von Apparaten, zu deren Erklärung die obenstehende Skizze (Figur 10) dienen mag, welche indessen nicht den ziemlich komplizierten Betrieb wiederzugeben vermag, wohl aber das Prinzip erläutern kann [2]):

[1]) Siehe Erkl. 367.
[2]) „ „ 368.

Erkl. 367. Vorteilhaft lassen sich auch natürlich vorkommende Salzsoolen verwerten, in denen eventuell noch soviel Kochsalz gelöst wird, bis das spezifische Gewicht 1,18 erreicht ist. Die in den natürlichen Soolen meist enthaltenen Calcium- und Magnesiumsalze müssen vorher entfernt werden, was sich in folgender Weise bewirken lässt: Die Magnesiumsalze, z. B. Magnesiumchlorid, werden zunächst durch Kalkmilch zersetzt, wodurch sie entsprechend der Gleichung:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Magnesiumchlorid, Calciumhydroxyd (Kalkmilch), Magnesiumhydroxyd, Chlorcalcium

in unlösliches Magnesiumhydroxyd übergeführt werden. Nachdem dieses durch Filtration entfernt worden ist, werden die etwa gelösten Kalksalze mittelst kohlensauren Ammons in unlösliches Calciumkarbonat nach der Gleichung:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4Cl$$

Chlorcalcium, Ammoniumkarbonat, Calciumkarbonat, Chlorammonium

übergeführt und durch Filtration oder Absetzenlassen entfernt.

Erkl. 368. In der Destillationsblase *D* wird Ammoniak aus Kalk und Salmiak entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-chlorid}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Calcium-oxyd (Kalk)}}{CaO} = \underset{\text{Ammo-niak}}{2NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlor-calcium}}{CaCl_2} \text{ oder } \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Ammo-niak}}{2NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor-calcium}}{CaCl_2}$$

entwickelt. Dasselbe tritt durch das Rohr *d* in das Kondensationsgefäss *K* ein, in dem sich ein Schlangenrohr *s* befindet, durch welches während der Betriebsdauer ununterbrochen kaltes Wasser fliesst, so dass einerseits die aus dem Destilliergefässe *D* mitgerissenen Wasserdämpfe verdichtet werden und durch *e* nach *D* zurückfliessen können, andererseits das Ammoniakgas möglichst abgekühlt wird. Von *K* gelangt das Ammoniak durch *f* in das Absorptionsgefäss *A*. Aus dem mit Rührwerk *R* versehenen Behälter, welcher mit *A* durch die Verbindungsröhren *v* und v^1 kommuniziert und in dem die Kochsalzlösung bezw. Lauge gleichzeitig von den beigemischten Magnesium- und Kalkverbindungen befreit wird, fliesst die Chlornatriumlösung, nachdem sie die geeignete Konzentration erreicht hat, nach *A*, wo sie mit dem in *D* entwickelten Ammoniakgas gesättigt wird, und von da wieder zurück nach *RR*. Das Ammoniak wird durch das Rohr *f* bis auf den Boden von *A* geleitet und dringt durch den Siebboden *JJ* in feinster Verteilung in die Salzlösung ein. Da die Ammoniakabsorption unter Temperaturerhöhung stattfindet, so wird in *A* durch das von kaltem Wasser durchflossene Schlangenrohr *s* für möglichste Kühlung Sorge getragen. Das Gefäss *G* dient zum Eintragen der Soole bezw. des gemahlenen Steinsalzes. Die Luft entweicht aus dem Rohre *E* und wird, da sie mit dem nicht absorbierten Ammoniak beladen ist, in mit Salzsäure beschickte Kondensatoren überführt, in welchen das Ammoniak in Salmiak übergeführt wird, welcher seinerseits wieder zur Darstellung des Ammoniaks in der Destillierblase *D* dient. Am Boden von *B* befindet sich eine Oeffnung zum Ablassen des Schlammes, welcher aus Magnesiumhydrat und Calciumkarbonat besteht. Soll der Behälter *R* entleert werden, so werden die Hähne *H* und v_1 geschlossen; durch gespannte Luft wird alsdann der Inhalt von *R* durch das Rohr *g* in das cylinderförmige Gefäss *C* übergeführt, in welchem die aus *R* herrührenden, hier noch nicht beseitigten Schlammmassen durch Absetzenlassen niedergeschlagen werden. Letztere werden durch Oeffnen des Hahnes *N* von Zeit zu Zeit entfernt. Hierauf wird die ammoniakalische Lauge in den Trog *K* gehoben, aus welchem dieselbe schliesslich in den 10 bis 15 Meter hohen Turm *T* abfliesst. In letzterem befinden sich nach oben convexe, vielfach durchlöcherte Metallplatten und unter jeder eine ebene, nur mit einer Oeffnung versehene Platte. Durch das Rohr *P* wird von unten Kohlendioxyd unter einem Drucke von zwei Atmosphären in *T* eingepumpt. Letzteres setzt sich mit der gesättigten ammoniakalischen Kochsalzlauge nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammo-niak}}{NH_3} + \underset{\text{Kochsalz}}{NaCl} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natrium-bikarbonat}}{NaHCO_3} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{NH_4Cl}$$

zu Natriumbikarbonat um, welches sich in Form eines Kristallbreies aus der Lösung des Salmiaks und des überschüssigen Kochsalzes unten in *T* ausscheidet. Nach bestimmten Zwischenräumen wird der Brei durch die Oeffnung *o* am unteren Ende des Turmes abgelassen und vermittelst Vakuumfilter oder Centrifugen daraus das Natriumbikarbonat isoliert, welches mit wenig Wasser gewaschen, dann getrocknet und so in völlig reiner Form gewonnen wird.

Frage 123. Auf welche Weise wird das bei dem Ammoniaksodaprozesse zunächst entstandene Natriumbikarbonat in Natriumkarbonat übergeführt?

Antwort. Von dem Natriumbikarbonat wird nur ein kleiner Teil als solcher in den Handel gebracht. Die bei weitem grösste Menge wird direkt auf Natriumkarbonat[1]) weiter verarbeitet. Dies geschieht in grossen, eisernen, cylindrischen, schräg gestellten Oefen, welche einen ununterbrochenen Betrieb insofern ermöglichen, als ohne Unterbrechung einerseits Bikarbonat eingeführt, das nach der Gleichung:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Natrium-bikarbonat, Natrium-karbonat, Wasser, Kohlen-dioxyd

gebildete Natriumkarbonat andererseits entfernt werden kann.

[1]) Siehe Erkl. 369.

Erkl. 369. Das bei der Ueberführung des Bikarbonats in Soda entwickelte Kohlendioxyd wird in Absorptionsgefässen gesammelt und behufs Umwandlung des Kochsalzes in Bikarbonat von neuem verwandt. Indessen der grösste Teil des Kohlendioxyds wird beim Solvayprozesse durch Brennen von Kalk in sog. Schachtöfen entsprechend der Gleichung:

$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

Calciumkarbonat (Marmor, Kreide), Kohlen-dioxyd, Calciumoxyd (gebrannter Kalk)

gewonnen, indem das gleichzeitig entstehende Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, weiter zur Zersetzung des Salmiaks benutzt wird.

Frage 124. Welche Vorzüge bezw. Nachteile besitzt die *Solvay*sche Soda gegenüber der nach *Leblancs* Verfahren gewonnenen?

Antwort. Die Ammoniaksoda ist, wie sie gewonnen wird, rein, d. h. frei von allen jenen Beimengungen, welche der *Leblanc*schen Soda anhaften. Obgleich dieselbe als 99 prozentige direkt erhalten wird, eine Reinigung also nicht nötig ist, so findet sie bislang doch keine ausschliessliche Anwendung, was hauptsächlich darin seinen Grund hat, dass sie in zu voluminöser Form gewonnen wird und daher bei vielen Prozessen gar nicht verwandt werden kann.

[1]) Siehe Erkl. 370.

Erkl. 370. Nach den Handelskammerberichten über die Lage der deutschen Sodaindustrie wurden schon im Jahre 1885 bereits 3/4 aller Soda in Deutschland nach *Solvays* Verfahren dargestellt. Aber nicht allein in Deutschland hat sich letzteres immer mehr eingebürgert, sondern auch in England, Frankreich, Russland, Oesterreich und Amerika.

c). Ueber Darstellung von Soda aus Kryolith.

Frage 125. Welche chemische Reaktion liegt dem Kryolithverfahren zu Grunde und was ist über die technische Ausführung dieses Prozesses zu erwähnen?

Antwort. Das in Grönland in grossen Mengen vorkommende Mineral: Kryolith $= Al_2Fl_6 + 6 NaFl$ wird zunächst in besonderen Mühlen fein gemahlen, mit pulverisierter Kreide gemischt und hierauf in Flammenöfen unter Umrühren geglüht[1]), wobei die folgende Umsetzung stattfindet:

$$(Al_2Fl_6 + 6 NaFl) + 6 CaCO_3 = Al_2O_6Na_6 + 6 CaFl_2 + 6 CO_2$$

Kryolith, Calciumkarbonat, Natriumaluminat, Calciumfluorid, Kohlendioxyd

Die hierbei entstandene Schmelze wird mit heissem Wasser ausgelaugt und die ersten konzentrierteren[2]) Laugen, welche fast ausschliesslich das nach obiger Gleichung entstandene Thonerdenatron[3]) enthalten, in eisernen Cylindern unter Umrühren mit kohlendioxydhaltigem Gas zersetzt. Hierbei findet eine der Gleichung:

$$Al_2O_6Na_6 + 3 CO_2 + 3 H_2O = Al_2O_6H_6 + 3 Na_2CO_3$$

Thonerdenatron, Natriumaluminat; Kohlendioxyd; Wasser; Thonerdehydrat; Natriumkarbonat

entsprechende Umsetzung des in den Laugen enthaltenen Natriumaluminats zu Natriumkarbonat, welches gelöst bleibt, und zu unlöslichem Thonerdehydrat statt. Die Natriumkarbonat enthaltende Lösung wird entweder zur Trockene oder bis zur beginnenden Kristallisation verdampft. Im ersteren Falle erhält man das sog. trockene Sodasalz, im letzteren die „kristallisierte Soda".

Erkl. 371. *J. Thomsen* in Kopenhagen ist als Schöpfer der Kryolithsodafabrikation zu erwähnen, welche von *Schrey* und *Sauerwein* wesentlich verbessert und vervollkommnet worden ist. Indessen hat gegenwärtig diese Methode keine grosse Bedeutung mehr, ja in Deutschland hat die technische Gewinnung der Soda aus jenem grönländischen Mineral ganz aufgehört.

Erkl. 372. Die schwächeren Laugen, welche nur wenig Thonerdenatron gelöst enthalten, werden zum Auslaugen neuer Schmelzemengen verwandt.

Erkl. 373. Das beim Kryolithprozesse entstehende Thonerdenatron $Al_2O_6Na_6$ leitet sich vom Thonerdehydrat oder Aluminiumhydroxyd $= Al_2O_6H_6$ ab. Dieses entsteht beim Zersetzen der löslichen Aluminiumsalze mittelst Alkalihydroxyde; so wird z. B. das schwefelsaure Aluminium $= Al_2(SO_4)_3$ von Aetznatron nach der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6 NaOH = Al_2(OH)_6 + 3 Na_2SO_4$$

Aluminiumsulfat, Natriumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat), Natriumsulfat

in Aluminiumhydroxyd oder Thonerdehydrat übergeführt. Letzteres besitzt die charakteristische Eigenschaft, sich in überschüssigen Alkalien aufzulösen, indem entsprechend der Gleichung:

$$Al_2(OH)_6 + 6 NaOH = Al_2(ONa)_6 + 3 H_2O$$

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat), Natriumhydroxyd, Thonerdenatron (Natriumaluminat), Wasser

das lösliche Thonerdenatron oder Natriumaluminat unter Wasserbildung entsteht.

[1]) Siehe Erkl. 371.
[2]) „ „ 372.
[3]) „ „ 373.

d). Ueber Darstellung von Soda aus Natriumnitrat.

Frage 126. Was ist über Sodagewinnung aus Natriumsalpeter anzuführen?

Antwort. Wenn bei der Darstellung des sog. Konversionssalpeters[1]) an Stelle

[1] Siehe Erkl. 374.

des Chlorkaliums Kaliumkarbonat benutzt wird, ersterer also entsprechend der Gleichung:

$$2NaNO_3 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + Na_2CO_3$$

Natriumnitrat	Kaliumkarbonat	Kaliumnitrat	Natriumkarbonat

gewonnen wird, so entsteht als Nebenprodukt Natriumkarbonat, dessen Trennung vom Kaliumnitrat infolge der verschiedenen Löslichkeit beider Salze leicht möglich ist.

Die auf diesem Wege, obwohl nur ganz vereinzelt, dargestellte Soda steht an Reinheit hinter der *Leblanc*schen und *Solvay*schen Soda keineswegs zurück.

Erkl. 374. *Wöllner* in Köln hat zuerst Konversionssalpeter mittelst Pottasche technisch dargestellt. Später, namentlich infolge der Preissteigerung des letzteren Produktes, wurde die aus der Rübenmelasse gewonnene Schlempekohle, welche reich an kohlensaurem Kalium ist, verwandt.

3). Ueber die Eigenschaften, Verwertung und die Geschichte des Natriumkarbonats, der Soda.

Frage 127. Welche chemische Eigenschaften besitzt das kohlensaure Natrium?

Antwort. Das normale kohlensaure Natrium, die sog. Soda = Na_2CO_3, deren fabrikmässige Gewinnung einen der wichtigsten Industriezweige ausmacht, existiert als wasserfreies und wasserhaltiges Salz.

Das wasserfreie Natriumkarbonat = Na_2CO_3, welches als „calcinierte" Soda bei den verschiedenen Sodaprozessen gewonnen wird, bildet eine weisse, undurchsichtige Masse vom spezifischen Gewichte 2,407 bei 20° C. Es schmilzt in mässiger Glühhitze, etwas leichter als Kaliumkarbonat, zu einer farblosen Flüssigkeit unter gleichzeitigem Verlust eines kleinen Teils an Kohlendioxyd, absorbiert an der Luft Wasser, ohne aber zu zerfliessen, und löst sich leicht in Wasser[1]) unter geringer Erwärmung.

Das wasserhaltige kohlensaure Natrium, die kristallisierte Soda = $Na_2CO_3 + 10H_2O$, entsteht beim Erkalten nicht zu konzentrierter wässeriger Lösungen des trocknen Salzes an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und bildet farblose, in Wasser leicht lösliche[2]) monokline Prismen von oft bedeutender Grösse. Es schmeckt alkalisch, besitzt das spezifische Gewicht 1,44, verwittert

Erkl. 375. Von *Löwel* ist folgende Löslichkeitstabelle für das wasserfreie und kristallisierte Natriumkarbonat aufgestellt:

100 Teile Wasser lösen bei

	wasserfreies Salz	kristallisiertes Salz
0° . .	6,97 Teile . .	21,33 Teile
10 . .	12,06 „ . .	40,24 „
15 . .	16,20 „ . .	63,20 „
20 . .	21,71 „ . .	92,82 „
25 . .	28,50 „ . .	149,13 „
30 . .	37,24 „ . .	273,64 „
38 . .	51,67 „ . .	1142,17 „
104 . .	45,47 „ . .	539,63 „

Wie ersichtlich, nimmt die Löslichkeit bei höherer Temperatur ab. Dies hat darin seinen Grund, dass das 10 Molekule Kristallwasser enthaltende Natriumkarbonat, welches sich auch beim Auflösen der wasserfreien Soda zunächst bildet, in der Wärme einen Teil seines Wassers verliert und in sog. niedere Hydrate übergeht, welche weniger löslich sind.

Erkl. 376. Ausser dem eigentlichen kristallisierten Natriumkarbonat = $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ existieren noch verschiedene Salze mit anderem Wassergehalt. Doch sind die letzteren nicht eingehender untersucht und nicht wichtig.

---

[1]) Siehe Erkl. 375.
[2]) „ „ 376.

an der Luft schnell unter Wasserverlust und schmilzt bei 34° in seinem Kristallwasser. Beim weiteren Erhitzen verwandelt es sich zunächst in das nur zwei Molekule Wasser enthaltende, schwerer lösliche Salz[1]) $Na_2CO_3 + 2H_2O$, welches sich ausscheidet, und geht bei gesteigerter Temperatur, gegen 100°, in wasserfreies Salz über.

In wässeriger Lösung zeigt das kohlensaure Natrium alkalische Reaktion, welche etwas schwächer als die des analogen Kaliumsalzes ist, und besitzt, wie letzteres, keine stark ätzenden Eigenschaften.

Von Säuren wird das Natriumkarbonat unter Aufbrausen infolge des Entweichens von Kohlendioxyd zersetzt und dabei in das Natriumsalz der betreffenden Säure übergeführt:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Natriumkarbonat, Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium, Wasser, Kohlendioxyd

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in wässerige Sodalösung entsteht unter Absorption des ersteren das sogenannte doppeltkohlensaure Natrium $= NaHCO_3$ entsprechend der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3$$

Natriumkarbonat, Wasser, Kohlendioxyd, Natriumbikarbonat (doppeltkohlensaures Natrium)

und von Calciumhydroxyd („Kalkmilch“) wird das kohlensaure Natrium in Natriumhydrat unter gleichzeitiger Bildung von Calciumkarbonat:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$$

Natriumkarbonat, Calciumhydroxyd, Calciumkarbonat, Natriumhydroxyd

übergeführt.

[1]) Siehe Erkl. 377.

Erkl. 377. Interessant ist eine wasserhaltige Doppelverbindung von Natrium- und Kaliumkarbonat, welche die Zusammensetzung $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 18H_2O$ besitzt. Dieselbe entsteht beim Auflösen eines grossen Sodaüberschusses in einer Pottaschelösung und scheidet sich beim Erkalten in Kristallen aus, welche leicht löslich sind, bei 40° im Kristallwasser schmelzen, sich beim Umkristallisieren aus Wasser indessen zersetzen.

Frage 128. Welche Anwendung findet die Soda hauptsächlich?

Antwort. Das Natriumkarbonat findet im allgemeinen die gleiche Anwendung wie das analoge Kaliumsalz. Es dient

hauptsächlich in der Seifenfabrikation [1]) zur Darstellung der Natronlauge, zur Fabrikation von Glas [2]) etc. und bildet das Ausgangsmaterial bei der Herstellung unzähliger Natriumpräparate. Auch in der chemischen Analyse findet es vielfache Anwendung.

[1]) Siehe Erkl. 103.
[2]) „ „ 104.

Frage 129. Was ist von der Soda in geschichtlicher Hinsicht anzuführen?

Antwort. Bei *Plinius* findet sich zuerst die bestimmte Angabe, dass durch Zusammenschmelzen von Sand und Soda Glas dargestellt werden kann. Wiewohl letztere und Pottasche wegen ihrer überaus ähnlichen Eigenschaften lange Zeit hindurch für identisch gehalten wurden, so spricht doch der Umstand, dass von Anfang an bei der Glasfabrikation neben der Pottasche, welche in der Asche des jeweils benutzten Holzes enthalten war, auch die natürlichen Auswitterungsprodukte gewisser ägyptischer Seen benutzt wurden, für die Annahme, dass auch das kohlensaure Natrium unter diejenigen Substanzen zu rechnen ist, welche seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen und zur Verwendung gekommen sind. Die Zusammensetzung der Soda, d. h. ihre Nichtidentität mit der Pottasche, wurde erst erkannt, nachdem ihre Verwandlung in ätzende Alkalien (mittels Kalkhydrats) aufgefunden und die Verschiedenheit der letzteren festgestellt war [1]).

[1]) Siehe die Antw. auf Frage 23.

---

b). Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Natrium im allgemeinen.

Formel = $NaHCO_3$. Molekulargewicht = 84.

Frage 130. Wie gewinnt man saures kohlensaures Natrium im allgemeinen?

Antwort. Das halbgesättigte [1]) oder saure kohlensaure Natrium = $NaHCO_3$ wird

1). in grossen Mengen als Zwischen-

[1]) Siehe Erkl. 378.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**

3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**

4). **Monatlich** erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

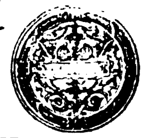
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

V . . . 6

765. Heft. | **Preis des Heftes 25 Pf.** | **Chemie und chemische Technologie.** Forts. v. Heft 764. — Seite 129—144.

NOV 11 1890





Vollständig gelöste
Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar-** u. **Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der **exakten** Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter **Mitwirkung** der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 764. — Seite 129—144:

Inhalt:

Stuttgart 1890.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

produkt bei dem *Solvay*schen Sodaprozess [1]),

2). durch Einleiten von Kohlendioxyd in konzentrierte, wässerige Lösungen von neutralem Natriumkarbonat gemäss der Gleichung:

$$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2NaHCO_3$$

Kohlendioxyd	Natriumkarbonat	Wasser	Saures kohlensaures Natrium

gewonnen.

[1]) Siehe Antw. der Frage 121.

Erkl. 378. Das halbgesättigte oder saure kohlensaure Natrium hat noch folgende Bezeichnungen: Natriumbikarbonat, zweifachkohlensaures Natrium, Mononatriumkarbonat, primäres Kaliumkarbonat, doppeltkohlensaures Natrium und Bullerich's Salz. In fremden Sprachen heisst es: lateinisch = Natrum bicarbonicum, Natrium carbonicum acidulum, bicarbonas sodicus (Sodae), Soda bicarbonica; englisch = Bicarbonate of soda; französisch = Bicarbonate de soude, Sel digestif de Vichy.

Frage 131. Nach welcher Methode wird hauptsächlich das saure kohlensaure Natrium technisch gewonnen?

Antwort. Weil das bei der *Solvay*schen Sodabereitung gebildete saure kohlensaure Natrium fast ausschliesslich sofort in das neutrale Salz übergeführt [1]) wird, kommt hauptsächlich nur die Gewinnung aus Soda mittels Kohlendioxyd in Frage.

Letzteres Gas wird entweder aus kohlensaurem Kalk, dem natürlich vorkommenden Kalkstein, durch Salzsäure nach der Gleichung:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Kohlensaures Calcium (Kalkstein)	Chlorwasserstoffsäure	Kohlendioxyd	Chlorcalcium	Wasser

entwickelt [2]), oder man verwertet das natürliche, in verschiedenen Gegenden (wie z. B. bei Trier, in der Eifel, bei Brohl am Rhein u. s. w.) aus der Erde strömende gasförmige Kohlendioxyd [3]).

In beiden Fällen wird das Kohlensäureanhydrid in besondere Absorptionskammern geleitet, in welchen das neutrale wasserhaltige, kristallisierte Natriumkarbonat auf sog. Hürden ausgebreitet liegt, so dass die Aufnahme des Kohlendioxyds infolge der grossen Berührungsfläche möglichst schnell vor sich geht [4]).

[1]) Siehe Antw. der Frage 123.
[2]) „ Erkl. 379.
[3]) „ „ 934 (Bd. I).
[4]) „ „ 380.

Erkl. 379. Früher wurde vielfach das zur Bereitung von saurem kohlensaurem Natrium nötige Kohlendioxyd aus dem in der Natur vorkommenden Magnesit = $MgCO_3$ mittels Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = CO_2 + MgSO_4 + H_2O$$

Magnesiumkarbonat	Schwefelsäure	Kohlendioxyd	Magnesiumsulfat	Wasser

dargestellt. Hierbei entstand als Nebenprodukt schwefelsaures Magnesium, welches unter dem Namen „Bittersalz" in der Medizin vielfache Anwendung findet. Da letzteres jetzt weit billiger aus dem in bedeutender Menge, z B. bei Stassfurt, bergmännisch gewonnenen Kieserit [1]) = $MgSO_4 + H_2O$ erhalten wird, so wird da, wo kein natürliches Kohlendioxyd vorhanden ist, dieses ausschliesslich aus Kalkstein mittels der wohlfeilen Salzsäure bereitet. Das durch Glühen („Brennen") von Kalk gewonnene Kohlendioxyd soll nach den Erfahrungen der Techniker zur Umwandlung des Natriumkarbonats in -bikarbonat nicht geeignet sein.

[1]) Siehe Erkl. 116.

Erkl. 380. Da das neutrale Natriumkarbonat mit 10 Molekulen Wasser kristallisiert, bei der Ueberführung desselben in Bikarbonat aber nur ein Molekul Wasser in Reaktion tritt [1]), so wird viel Wasser in Freiheit gesetzt, welches das entstandene doppeltkohlensaure Natrium auflöst und als gesättigte Salzlauge abtropft.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 130.

Frage 132. Was ist von den Eigenschaften des halbgesättigten kohlensauren Natriums anzuführen?

Antwort. Das halbgesättigte oder saure kohlensaure Natrium = $NaHCO_3$ kristallisiert wasserfrei in monoklinen, gewöhnlich zu Krusten vereinigten Tafeln, welche nur schwach alkalischen Geschmack und schwach alkalische Reaktion [1]) besitzen. An trockener Luft ist es beständig, während es in feuchter Atmosphäre langsam Kohlendioxyd abgibt und in das neutrale Salz übergeht.

In Wasser ist dasselbe weit schwerer löslich [2]) als das gesättigte kohlensaure Natrium. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung sowie beim Erhitzen des trockenen Salzes (letzteres bereits unter 100°) verliert es Wasser und Kohlendioxyd, wobei es gemäss der Gleichung:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Saures kohlensaures Natrium	Neutrales kohlensaures Natrium	Wasser	Kohlendioxyd

in neutrales Karbonat [3]) übergeht.

[1]) Siehe Erkl. 381.
[2]) „ „ 382.
[3]) „ „ 383.

Erkl. 381. Wässerige Lösungen von reinem doppeltkohlensaurem Natrium färben Lackmuspapier nur schwach blau, verändern Curcumapapier aber gar nicht.

Erkl. 382. In 100 Teilen Wasser lösen sich nach *Dibbits* bei gewöhnlicher Temperatur nur 8,9 Teile des halbgesättigten kohlensauren Natriums.

Erkl. 383. Auf der grossen Unbeständigkeit des doppeltkohlensauren Natriums beim Erhitzen beruht die Darstellung von reinem neutralen kohlensauren Natrium sowohl in der Technik bei *Solvays* Sodaprozesse als auch in den wissenschaftlichen Laboratorien.

Frage 133. Welche Verwendung findet das Natriumbikarbonat?

Antwort. Das saure kohlensaure Natrium findet eine äusserst vielseitige Anwendung. Vor allem wird es — zum bei weitem grössten Teile — behufs Darstellung reiner Soda und zur Gewinnung künstlicher Mineralwässer oder sonstiger moussierender Getränke [1]) benutzt; ferner wird es als Heilmittel bei Verdauungsstörungen angewandt, und im Haushalte dient es dazu, die z. B. in sauer gewordener Milch, in sauer gewordenen Speisen entstandenen Säuren abzustumpfen und erstere dadurch wieder geniessbar zu machen; ferner bei der Bereitung [2]) von Brot, Backwerk etc. ohne Gärung an Stelle der Hefe und des Sauerteigs. In neuester Zeit findet es ferner ausgedehnte Anwendung zum Entschälen [3]) der Seide und zum Reinigen der

[1]) Siehe Erkl. 384.
[2]) „ „ 385.
[3]) „ „ 386.

Erkl. 384. Das Natriumbikarbonat bildet einen wichtigen Bestandteil des käuflichen Brausepulvers, welches gewöhnlich durch Mischen von 5 Teilen pulverisierten trockenen Bikarbonats mit 3 Teilen fein zerriebener Weinsäure gewonnen wird. Zu bemerken ist noch, dass in neuester Zeit als Ersatz für letztere verhältnismässig teuere Säure saures schwefelsaures Kalium [1]) = $KHSO_4$ vielfach benutzt wird.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 74, Seite 72.

Erkl. 385. Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten sog. Backpulvern wird namentlich in Amerika und England das von *Liebig* empfohlene sog. Hosfordsche Gemisch verwandt. Dasselbe besteht einerseits aus saurem Calcium- und Magnesiumphosphat (Säurepulver), andererseits aus Natriumbikarbonat und Chlornatrium (Alkalipulver), welche Bestandteile allmählich nach ihrer Auflösung in dem eingekneteten Wasser des Teiges sich unter Kohlendioxydentwickelung umsetzen. Letzteres entweicht und bedingt alsdann die poröse schwammige, für die Verdauung erforderliche Beschaffenheit des Brotes.

Erkl. 386. Die Rohseidefäden, wie sie dem Cocon entstammen, sind mit einem eigentümlichen Ueberzuge („Seideleim") bedeckt, welcher eine gewisse Härte und Rauhigkeit des einzelnen Fadens bedingt. Die Beseitigung der letzteren geschieht vor dem Weben durch das sog. Entschälen, d. h. durch eine vorsichtige Behandlung der Rohseide mit bestimmten Reagentien, welche den Seideleim aufzulösen vermögen.

Wolle hauptsächlich aus dem Grunde, weil es beide viel weniger angreift, als es bei den bisher gebräuchlichen Reinigungsmitteln (Seifen und Ammoniak) der Fall ist.

---

27). Ueber die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen, über die Natriumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Natriums.

Frage 134. Was ist im allgemeinen von den Natriumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren erwähnenswert?

Antwort. Folgende Verbindungen des Natriums [1]) mit den vier Halogenen sind bekannt:

1). Chlornatrium = $NaCl$,
2). Bromnatrium = $NaBr$,
3). Jodnatrium = NaJ,
4). Fluornatrium = $NaFl$.

Wie die analogen Kaliumverbindungen sind diese vier Natriumsalze in Wasser leicht löslich, besitzen reguläre Kristallform, schmecken scharf salzig, schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich bei höheren Temperaturen.

[1]) Siehe Erkl. 387.

Erkl. 387. Ausser dem Natriumchlorid ($NaCl$) existiert noch das sog. Natriumsubchlorid (Na_2Cl), welches auf die gleiche Weise gewonnen wird und die gleichen Eigenschaften besitzt wie das Kaliumsubchlorid. Es sei daher auf das bei letzterer Verbindung Gesagte verwiesen.

---

1). Ueber Chlornatrium oder Natriumchlorid im allgemeinen.

Formel = $NaCl$. Molekulargewicht = 58,5.

Frage 135. Was ist von dem Vorkommen des Chlornatriums erwähnenswert?

Antwort. Das Chlornatrium oder Natriumchlorid [1]) kommt in gewaltigen Massen natürlich vor. In zahlreichen Erdschichten der verschiedensten Formationen bildet es meist von Gips und Thon eingehüllt, oder mit Mergel und Thon durchwachsen ausgedehnte Ablagerungen [2]), so z. B. in den Steinsalzlagern von Stassfurt, Wieliczka u. s. w. In gelöstem Zu-

[1]) Siehe Erkl. 388.
[2]) „ „ 389.

Erkl. 388. Zu erwähnen ist ferner, dass Chlornatrium bei verschiedenen chemischen Prozessen, z. B. bei der Fabrikation des Salpeters aus Chlorkalium und Natriumnitrat:

$$\underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl}$$

als Nebenprodukt auftritt.

stande findet es sich hauptsächlich im Meerwasser [1]) und in den Salzsoolen, d. h. denjenigen Quellen und Wassern, welche den im Erdinnern befindlichen Salzlagern ihr Entstehen verdanken. Schliesslich bildet es einen nie fehlenden, wenn auch nur geringen Bestandteil aller Brunnen und Quellen.

[1]) Siehe Erkl. 390.

Erkl. 389. Ohne Zweifel sind jene gewaltigen, natürlichen Steinsalzlager infolge Verdunstung gewisser durch äussere Umstände vom Meere abgetrennter Meeresteile entstanden.

Erkl. 390. Der Chlornatriumgehalt der Oceane beträgt 2,6—2,9 %, während das Wasser der Nordsee weniger als 2,4 und das der Ostsee gar nur 0,5 % enthält.

Frage 136. Was ist über die Gewinnung, über die Eigenschaften sowie über die Verwertung des Chlornatriums anzuführen?

Antwort. Das Chlornatrium wird:

1). bergmännisch aus den natürlich vorkommenden Steinsalzlagern [1]),

2). aus den Soolen, welche entweder dem Erdinnern entströmen oder erst durch Auslaugen natürlicher Salzlager bereitet worden sind,

3). durch Verdunstenlassen des Meerwassers in sog. Salzgärten

gewonnen.

1). Bergmännisch wird das Steinsalz an allen jenen Orten gewonnen, wo es in hinreichend grossen Mengen vorkommt, wie bei Wieliczka, Stassfurt, Berchtesgaden, Hall u. s. w.

2). Die natürlich vorkommenden Salzsoolen [2]) oder Soolquellen besitzen einen sehr wechselnden Gehalt an Kochsalz. Während aus den salzreicheren durch Verdampfung in Pfannen über freiem Feuer vorteilhaft direkt Chlornatrium gewonnen wird [3]), sucht man den Gehalt der ärmeren Laugen dadurch zu bereichern, dass man letztere, wofern es möglich, vermittelst Bohrlöcher zum Auslaugen [4]) der im Erdinnern befindlichen Salzlager benutzt, so dass nach einer gewissen Zeit vermittelst Pumpwerke eine konzentriertere und für die Aufarbeitung geeignetere Soole gewonnen wird. Andererseits kann man die natürlichen Salzlager mittelst gewöhnlichen Wassers auslaugen und die so gewonnenen Laugen zunächst in den Gradierwerken [5]) konzentrieren, dann be-

[1]) Siehe Erkl. 391.
[2]) „ „ 392.
[3]) „ „ 394.
[4]) „ „ 393.
[5]) „ „ 395.

Erkl. 391. Das in den Steinsalzlagern vorkommende Steinsalz ist zuweilen völlig rein, dann meistens farblos und leicht in Würfel spaltbar; weit häufiger aber bildet es durch Eisen und Thon gelbrot bis grau gefärbte kristallinische Massen. Je nach dem Grade seiner Reinheit wird es entweder direkt in den Handel gebracht (in Blöcken oder in gemahlenem Zustande) oder es wird vorher durch Kristallisation von den anhaftenden Verunreinigungen, meist Thon und Eisen, befreit.

Erkl. 392. Die natürlich vorkommenden Soolquellen enthalten ausser Chlornatrium noch zahlreiche andere Salze, welche sich beim Verdampfen der Soolen entweder vor dem Kochsalz oder nach demselben — dem verschiedenen Löslichkeitsgrade entsprechend — ausscheiden.

Erkl. 393. Die künstliche Auslaugung der natürlichen Salzlager ist von hoher Bedeutung, da zur Zeit infolge der gewaltigen Fortschritte auf dem Gebiete der Technik bis zu enormer Tiefe hinab Bohrlöcher getrieben werden können und auf diese Weise eine Ausbeutung solcher Salzlager ermöglicht wird, deren bergmännischer Abbau sich nicht mehr rentieren würde.

Erkl 394. Bevor die Soolen in den Pfannen eingedampft werden, werden dieselben einige Zeit an der Luft stehen gelassen, um auf diese Weise gewisse lösliche Salze, namentlich zweifach kohlensaures Calcium und Eisen, zur Abscheidung zu bringen. Unter Kohlendioxydverlust zerfällt das zweifach saure Calciumkarbonat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zweifach kohlensaures Calcium}}{CaH_2(CO_3)_2} = \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in unlösliches Calciumkarbonat, welches leicht beseitigt werden kann.

hufs Abscheidung des Steinsalzes in die Siedehäuser überführen.

Die zum Versieden geeignete („siedewürdige") Lauge oder Siedesoole wird in grossen, eisernen Pfannen, welche in besonderen Häusern (Siedehäusern oder Salzkotten) aufgestellt sind, soweit eingedampft, bis das Kochsalz in der charakteristischen Form (vergl. unten) auszukristallisieren beginnt. Vor letzterem sind bereits verschiedene andere, schwerer lösliche Salze, wie Calciumsulfat, Natriumsulfat u. s. w. ausgefallen. Diese werden, sofern sie nicht am Boden der Pfanne festgebrannt sind („Pfannenstein"), beseitigt. Hierauf wird die Lauge in andere Pfannen gebracht und in diesen bei niedrigerer Temperatur weiter verdampft. Das Kochsalz scheidet sich nunmehr aus der Mutterlauge [1]) fast rein in grossen, trichterförmigen Kristallmassen aus, welche von Zeit zu Zeit herausgedrückt und nach dem Abtropfenlassen und Trocknen als „Speisesalz" in den Handel gebracht werden. Zuletzt fällt ein weniger reines, gelbgefärbtes Salz aus, welches meistens für technische Zwecke (Gewerbesalz) oder als Viehsalz (Lecksalz) Verwendung findet.

3). Die Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser [2]) in warmen Gegenden, z. B. an den Küsten des mittelländischen Meeres, findet in folgender Weise statt: Zur Zeit der Flut lässt man das Meerwasser in grosse flache Bassins treten (sog. Salzgärten), in denen dasselbe unter dem Einfluss der Sonnenwärme langsam verdunstet. Zunächst scheidet sich fast reines Chlornatrium aus, welches besonders gesammelt wird. An zweiter Stelle fällt ein Gemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat aus und zuletzt neben Chlorkalium und Chlormagnesium verschiedene andere Salze, namentlich Jodkalium und Bromkalium, welche zur Gewinnung von Jod bezw. Brom benutzt werden. In kalten Gegenden (z. B. Norwegen) lässt man behufs Gewinnung [3]) von Chlornatrium aus Meerwasser letzteres in besonderen Reservoirs gefrieren, entfernt das als Eis

[1]) Siehe Erkl. 396.
[2]) „ „ 397.
[3]) „ „ 398.

Erkl. 395. Die sog. Gradierwerke bestehen aus einem meistens auf Steinen ruhenden wasserdichten hölzernen Behälter (sog. Sumpf oder Hälter). Ueber demselben erheben sich die sehr langen aus Holzbalken zusammengefügten Wände, welche in ihren Zwischenräumen zu Bündel vereinigte Schwarzdornäste enthalten. An letzteren hinab tröpfelt nun die Soole, welche mittelst besonderer Pumpvorrichtungen in die von dem Balkenwerk getragenen oberen, mit Abtropfhähnen versehenen Reservoirs gehoben wird. Die über die Dornen sehr langsam fliessende („fallende") Soole verliert zunächst einen Teil des Wassers infolge von Verdunstung, gleichzeitig bewirkt aber auch die Luft eine chemische Veränderung gewisser in der Lauge gelöster Bestandteile, wie des doppeltkohlensauren Calciums und Eisens, welche die Hälfte ihrer Kohlensäure verlieren und in unlösliches Calciumkarbonat bezw. Eisenoxyd zerfallen. Letztere Bestandteile in Gemeinschaft mit dem Gips, welcher in der allmählich konzentrierten Soole nicht mehr löslich ist, scheiden sich als sog. Dornsteine aus und bleiben auf dem Schwarzdorn haften. Die in den unteren Behälter tröpfelnde Salzlauge wird entweder nochmals in die oberen Reservoirs gepumpt, um von neuem die Gradierwände zu passieren, bis sie „siedewürdig" geworden ist, oder wird direkt in die Siedehäuser übergeführt.

Erkl. 396. Aus den nach dem Auskristallisieren des Kochsalzes hinterbleibenden Mutterlaugen werden nach verschiedenen Verfahren noch folgende technisch verwertbare Salze gewonnen: Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Chlorkalium, Chlormagnesium. Bromhaltige Laugen werden entweder auf Brom verarbeitet oder finden zur Herstellung von Bädern (Badesoole) Anwendung.

Erkl. 397. Das Meerwasser ist in chemischem Sinne eine verdünnte Lösung bestimmter Salze, von denen Kochsalz den Hauptbestandteil ausmacht. Der Salzgehalt ist nicht überall der gleiche, da derselbe von grossen Flüssen, durch Eisbildung und mehr oder weniger starke Verdunstung beeinflusst ist. Auf Grund genauer Analysen hat v. Bibra für das Wasser aus dem grossen Ocean, dem atlantischen Ocean und der Nordsee folgende Tabelle aufgestellt:

	Grosser Ocean	Atlantischer Ocean	Nordsee
Chlornatrium	2,5877	2,7558	2,5513
Bromnatrium	0,0401	0,0326	0,0373
Kaliumsulfat	0,1359	0,1715	0,1529
Calciumsulfat	0,1622	0,2046	0,1622
Magnesiumsulfat	0,1104	0,0614	0,0706
Magnesiumchlorid	0,4345	0,3260	0,4641
Wasser	96,5292	96,4481	96,5616

Erkl. 398. Die Abscheidung von Kochsalz aus Meerwasser mittels Kälte beruht darauf, dass eine Kochsalzlösung bei einer wenige Grade unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegenden Temperatur sich in fast reines als solches zu Eis erstarrendes Wasser und in eine nicht gefrierende salzreiche Soole spaltet.

Erkl. 399. Meistens kristallisiert das Kochsalz in zu vierseitigen, hohlen Pyramiden vereinigten Würfelchen, deren Bildung folgendermassen zu stande kommt. Sobald in einer konzentrierten Kochsalzlösung ein Würfelkristall sich gebildet hat und derselbe vermöge seiner grösseren Schwere in der Salzlösung langsam niederfällt, setzen sich an den oberen Kanten dieses ersten Würfels neue Würfelchen an, für welche sich das Gleiche, wie für den ersten wiederholt, so dass zuletzt eine aus solchen würfelförmigen Kristallen zusammengesetzte hohle, vierseitige Pyramide entsteht.

Erkl. 400. Das in obiger Form kristallisierende Kochsalz enthält zwischen seinen Lamellen stets Mutterlauge in geringer Menge eingeschlossen, welche beim Erhitzen entweicht und nun den Zusammenhang der einzelnen Kristalle unter Hervorrufung eines eigentümlichen Geräusches (sog. Decrepitieren, vom lat decrepitare = verknistern) sprengt.

Erkl. 401. Vollkommen reines Chlornatrium ist nicht hygroskopisch, und die Eigenschaft des gewöhnlichen Siedesalzes, Wasser anzuziehen, ist nur auf seinen minimalen Gehalt an hygroskopischen Verunreinigungen: Chlormagnesium und Chlorcalcium zurückzuführen.

Erkl. 402. Das Kochsalz besitzt die Eigenschaft, dass es in warmem Wasser nicht viel löslicher ist als in kaltem; nach älteren Angaben *(Fuchs)* sollte dasselbe bei allen Temperaturen im Wasser gleich löslich sein, was indessen nur annähernd richtig ist, da nach den Untersuchungen von *Poggiale* 100 Teile Wasser bei 0° 35,52 Teile, bei 100° aber 39,61 Teile Kochsalz zu lösen vermögen.

Erkl. 402 a. Das Kochsalz führt in fremden Sprachen die folgenden Bezeichnungen: lateinisch = Natrium chloratum, Natrium muriaticum; englisch = Chloride of sodium; französisch = Chlorure de sodium; arabisch = Malh, Messeleh; chinesisch = Yen; kochinchinesisch = Jong-Kien; singhalesisch = Lunu; im Dakni = Nimmak; polnisch, spanisch und portugiesisch = Sal; holländisch = Zout, Kenkenzout, Klipzout; indisch = Lun; italienisch = Sele comune; malaiisch = Guram; persisch = Jlemack; russisch = Chloristoi natri, Poverennaia sol; im Sanskrit = Lavana; schwedisch = Koksalt; im Tamil = Oappoo; im Telegu = Lavunum; türkisch = Touz.

festgewordene Wasser von der nunmehr salzreichen Flüssigkeit, welche direkt über freiem Feuer eingedampft ziemlich reines Kochsalz liefert.

Das Kochsalz kristallisiert [1]) in eigentümlich gruppierten Würfeln, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten [2]) und in reinem Zustande nicht hygroskopisch [3]) sind. Es ist in Wasser leichter als Chlorkalium löslich [4]) und besitzt das spezifische Gewicht 2,16. In starker Rotglut, bei 776°, schmilzt es und bei noch höherer Temperatur (Weissglühhitze) verdampft es. In wässeriger Lösung zeigt es gegen Silbernitrat das gleiche Verhalten wie Chlorkalium, indem sich beide Reagentien nach der Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

Chlor-natrium, Silber-nitrat, Chlor-silber, Natrium-nitrat

zu unlöslichem Chlorsilber und löslichem Natriumnitrat umsetzen.

Das Kochsalz [5]) findet eine überaus verbreitete Anwendung. Ausser zum Würzen der Speisen (Speisesalz) und des Viehfutters (Vieh- oder Lecksalz) dient es besonders zum Konservieren (Einsalzen) von Fischen, Fleisch u. s. w., ferner zur technischen Gewinnung von Soda, Chlor und Chlorwasserstoff, in der Töpferei zum Glasieren der Thonwaren und findet auch sonst in zahlreichen anderen Gewerben eine sehr mannigfache Benutzung [6]).

1) Siehe Erkl. 399.
2) „ „ 400.
3) „ „ 401.
4) „ „ 402.
5) „ „ 402 a.
6) „ „ 403.

Erkl. 403. Seit dem 1. Januar 1868 ist das Salzmonopol d. h. die ausschliessliche Gewinnung des Salzes staatlicherseits aufgehoben, und an seine Stelle ist die Salzsteuer getreten. Letzterer unterliegt aber nur das Speisesalz, während das für technische Zwecke bestimmte Fabriksalz („Gewerbesalz“), das Viehsalz und das als Düngemittel verwendete Dungsalz steuerfrei sind. Letztere drei Arten werden, um eine missbräuchliche Verwendung zu verhindern, unter staatlicher Kontrole, bevor sie in den Handel kommen, denaturiert (von dem franz. dénaturer = unbrauchbar machen), indem sie mit bestimmten Bestandteilen (Eisenoxyd $^1/_4$ %, Petroleum etc) versetzt und dadurch als Speisesalz unbrauchbar gemacht werden.

2). Ueber das Bromnatrium oder Natriumbromid im allgemeinen.

Formel = NaBr. Molekulargewicht = 103.

Frage 137. Wie gewinnt man Bromnatrium, was für Eigenschaften besitzt und welche Anwendung findet dasselbe?

Antwort. Bromnatrium [1]) wird im allgemeinen, wie das Bromkalium, nach folgenden Methoden gewonnen:

1). durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Natronlauge [2]), wobei neben Wasser Bromnatrium entsteht:

$$BrH + NaOH = NaBr + H_2O$$

Bromwasserstoffsäure, Natriumhydroxyd, Bromnatrium, Wasser

2). durch Eindampfen einer Lösung von Brom in Aetznatron und Glühen des Rückstandes unter Zusatz von Kohlepulver entsprechend den Gleichungen:

a). $$3Br_2 + 6NaOH = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$

Brom, Natriumhydroxyd, Bromnatrium, Natriumbromat, Wasser

b). $$5NaBr + NaBrO_3 + 3C = 6NaBr + 3CO$$

Bromnatrium, Natriumbromat, Kohle, Bromnatrium, Kohlenoxyd

3). aus Calciumbromid [3]) und Natriumkarbonat:

$$CaBr_2 + Na_2CO_3 = 2NaBr + CaCO_3$$

Calciumbromid, Natriumkarbonat, Bromnatrium, Calciumkarbonat

4). durch Umsetzung zwischen Eisenbromür [4]) und saurem kohlensaurem Natrium gemäss der Gleichung:

$$FeBr_2 + 2NaHCO_3 = 2NaBr + FeCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Eisenbromür, Saures kohlensaures Natrium, Bromnatrium, Kohlensaures Eisenoxydul, Kohlendioxyd, Wasser

Das Natriumbromid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus wässrigen

[1]) Siehe die Erklärungen 404 u. 405.
[2]) Siehe Erkl. 406.
[3]) „ „ 407.
[4]) „ „ 408.

Erkl. 404. Das Bromnatrium findet sich in der Natur stets nur in äusserst geringen Mengen; so kommt es als geringer Bestandteil des Meerwassers und einiger Soolwasser vor.

Erkl. 405. Das Bromnatrium führt auch noch folgende Bezeichnungen: Natriumhydrobromid, hydrobromsaures oder bromwasserstoffsaures Natrium. In fremden Sprachen heisst es: lateinisch = Natrium bromatum; englisch = Bromide of sodium; französisch = Bromure de sodium.

Erkl. 406. Durch direkte Vereinigung von Brom und Natrium lässt sich nur äusserst schwer Bromnatrium darstellen, weil sich das Natrium gegen Brom sehr indifferent verhält. Ersteres kann in letzterem unverändert aufbewahrt werden, und selbst bei anhaltendem Erhitzen verbinden sich beide Elemente nur in ganz geringen Mengen, was um so auffälliger ist, da die Vereinigung der beiden Elemente Natrium und Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig verläuft. Andererseits kann man Jod mit Natrium zusammenschmelzen, ohne dass Vereinigung beider stattfindet.

Erkl. 407. Das zur Gewinnung von Natriumbromid dienende Calciumbromid oder Bromcalcium wird durch Neutralisation von Calciumhydratlösungen (der sog. Kalkmilch) mittels Bromwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + 2HBr = CaBr_2 + 2H_2O$$

Calciumhydroxyd (Kalkmilch), Bromwasserstoffsäure, Calciumbromid, Wasser

dargestellt.

Erkl. 408. Ueber die Bildungsweise des Eisenbromürs vergl. Erkl. 127.

Lösungen in **wasserhaltigen**, luftbeständigen, rhombischen Säulen, welche die chemische Zusammensetzung: $NaBr + 2H_2O$ und das spezifische Gewicht 3,2 besitzen. In Wasser und Alkohol sind dieselben leicht löslich [1]). Beim Erhitzen (30° ca.) schmelzen sie unter Verlust ihres Kristallwassers [2]); aus Lösungen oberhalb 30° scheidet sich das Bromnatrium daher in wasserfreien (dem Kochsalz ähnlichen) Würfeln aus. Es besitzt nur schwach salzigen, mehr alkalischen Geschmack, völlig neutrale Reaktion und schmilzt unzersetzt bei 708°.

In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Kaliumbromid, so wird aus wässrigen Bromatriumlösungen durch Silbernitrat Bromsilber entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Bromnatrium}}{NaBr} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Bromsilber}}{AgBr} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3}$$

gefällt, durch Chlor wird ebenfalls das Bromnatrium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Bromnatrium}}{2NaBr} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Brom}}{Br_2}$$

ins Chlorid verwandelt, und beim Erhitzen des Natriumbromids mit Mangansuperoxyd (Braunstein) und Schwefelsäure [3]) Brom daraus frei gemacht.

[1]) Siehe Erkl. 409.
[2]) „ „ 410.
[3]) Siehe die Erklärungen 411 u. 412.

Erkl. 409. 100 Teile Wasser lösen bei 15° ca. 86 Teile Bromnatrium.

Erkl. 410. Auch das Chlornatrium kristallisiert unter bestimmten Umständen mit zwei Molekulen Kristallwasser, nämlich beim Stehenlassen seiner gesättigten Lösungen unterhalb —10°. Es scheiden sich alsdann sechsseitige Tafeln von der Formel $NaCl + 2H_2O$ aus.

Erkl. 411. Die Abscheidung des Broms aus Bromnatrium durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entspricht folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bromnatrium}}{2NaBr} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Brom.}}{Br_2}$$

Erkl. 412. Das Bromnatrium findet als solches nur beschränkte Anwendung; fast ausschliesslich wird es bei der Darstellung von Kochsalz aus Meerwasser, Salzsoole u. s. w. gewonnen und meistens gemischt mit anderen Bromiden an Ort und Stelle auf Brom verarbeitet.

3). Ueber das Jodnatrium oder Natriumjodid im allgemeinen.

Formel = NaJ. Molekulargewicht = 150.

Frage 138. Was ist von der Darstellung, den Eigenschaften und der Verwendung des Jodnatriums bemerkenswert?

Antwort. Wie das analoge Kaliumsalz, wird das Jodnatrium oder Natriumjodid [1]) (NaJ) hauptsächlich nach folgenden Verfahren gewonnen:

1). durch Neutralisation von Natronlauge mittels Jodwasserstoffsäure [2]):

[1]) Siehe Erkl. 413.
[2]) „ „ 414.

Erkl. 413. In der Natur findet sich das Jodnatrium immer nur in unbedeutenden Mengen; mit anderen Jodiden (Jodmagnesium, Jodkalium und Jodcalcium) gemengt, kommt es im Meerwasser, besonders aber in gewissen Heilquellen, vor.

Erkl. 414. Jodwasserstoffsäure wird am zweckmässigsten nach der in Erkl. 1127 (Bd. I) angegebenen Methode aus Phosphor, Jod und Wasser unter Zusatz von Jodkalium bereitet entsprechend der Gleichung:

$$P_4 + 8\,KJ + 10\,J_2 + 16\,H_2O = 28\,HJ + 4\,K_2HPO_4$$

Phosphor, Jodkalium, Jod, Wasser, Jodwasserstoffsäure, Dikaliumhydrophosphat.

Erkl. 415. Durch Einwirkung von Jod auf mit Wasser überschichtetes Eisen entsteht unter lebhafter Reaktion (vgl. Erkl. 132) zunächst lösliches Eisenjodür. Wird weiter zu dieser Lösung Jod gefügt, so bildet sich Eisenjodürjodid. Beide Prozesse verlaufen nach den Gleichungen:

$$Fe + J_2 = FeJ_2$$

Eisen, Jod, Eisenjodür

$$3\,FeJ_2 + J_2 = Fe_3J_8$$

Eisenjodür, Jod, Eisenjodürjodid

Behufs Gewinnung von Jodnatrium wird die Eisenjodürjodidlösung in eine siedende Natriumbikarbonatlösung eingetragen.

Erkl. 416. Ueber die Darstellung von Jodbaryum vgl. Antw. auf Frage 51, unter 4).

Erkl. 417. Mehrfachjodnatriumverbindungen sind mit Sicherheit nicht bekannt. Jod löst sich zwar in wässrigem Jodnatrium auf, aber die so entstandene, braune Flüssigkeit verliert beim Eindampfen äusserst leicht das überschüssige Jod.

Erkl. 418. Für das Jodnatrium sind noch folgende Bezeichnungen gebräuchlich: Jodwasserstoffsaures Natron und hydrojodsaures Natrium. In fremden Sprachen heisst es: lateinisch = Natrium jodatum, Natrium hydrojodinicum; englisch = Jodide of sodium; französisch = Jodure de sodium.

Erkl. 419. 100 Teile Wasser lösen bei 15° ungefähr 174 Teile, bei 100° sogar 312 Teile Jodnatrium.

$$NaOH + HJ = NaJ + H_2O$$

Natriumhydroxyd, Jodwasserstoffsäure, Natriumjodid, Wasser

2). durch Auflösen von Jod in Aetznatronlösung und Glühen des durch Abdampfen erhaltenen Rückstandes mit Kohle, entsprechend den Gleichungen:

$$3\,J_2 + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

Jod, Natriumhydroxyd, Jodnatrium, Natriumjodat, Wasser

$$5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,C = 6\,NaJ + 3\,CO$$

Jodnatrium, Natriumjodat, Kohle, Natriumjodid, Kohlenoxyd

3). durch Umsetzung zwischen Eisenjodürjodid[1]) und saurem kohlensaurem Natrium gemäss der Gleichung:

$$Fe_3J_8 + 8\,NaHCO_3 = 8\,NaJ + Fe_3(OH)_8 + 8\,CO_2$$

Eisenjodürjodid, Saures kohlensaures Natrium, Jodnatrium, Eisenhydroxyduloxyd, Kohlendioxyd

4). aus Jodbaryum[2]) und Natriumsulfat:

$$BaJ_2 + Na_2SO_4 = 2\,NaJ + BaSO_4$$

Baryumjodid, Natriumsulfat, Jodnatrium, Baryumsulfat

Natriumjodid[3]) kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit zwei Molekulen Wasser in grossen, wasserhellen, säulenförmigen oder tafelartigen, monoklinen Kristallen, welche das spezifische Gewicht 2,48 besitzen und bei gelinderem Erhitzen (oberhalb 40°) unter Wasserverlust schmelzen. Infolge ihrer Hygroskopicität zerfliessen dieselben an der Luft. In wasserfreien, würfelförmigen Kristallen vom spezifischen Gewicht 3,5 scheidet es sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösungen oberhalb 40° aus.

Das Jodnatrium ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich[4]), verdampft

---

[1]) Siehe Erkl. 415.
[2]) „ „ 416.
[3]) „ die Erkl. 417 u. 418
[4]) „ Erkl. 419.

schwerer als Jodkalium, aber leichter als Chlornatrium. Bei längerem Aufbewahren an trockener Luft färbt sich das wasserfreie Salz allmählich rot[1]), während das wasserhaltige weit beständiger ist, und beim Schmelzen an der Luft wird es nach der Gleichung:

$$NaJ + H_2O = NaOH + HJ$$

NaJ	H_2O	NaOH	HJ
Jodnatrium	Wasser	Natriumhydroxyd	Jodwasserstoffsäure

zum Teil in Natriumhydroxyd verwandelt.

[1]) Siehe Erkl. 420.

Erkl. 420. Die Rotfärbung des trockenen Salzes an der Luft ist dadurch zu erklären, dass die in letzterer vorhandenen Bestandteile: Kohlendioxyd und Sauerstoff einen Teil des Natriumjodids unter Jodabscheidung in Natriumkarbonat verwandeln:

$$3NaJ + CO_2 + O = Na_2CO_3 + NaJ + J_2$$

3NaJ	CO_2	O	Na_2CO_3	NaJ	J_2
Jodnatrium	Kohlendioxyd	Sauerstoff	Natriumkarbonat	Jodnatrium	Jod

4). Ueber das Fluornatrium oder Natriumfluorid im allgemeinen.

Formel = NaFl. Molekulargewicht = 42.

Frage 139. Auf welche Weise wird Fluornatrium gewonnen und welches sind seine wichtigsten Eigenschaften?

Antwort. Das Fluornatrium, Natriumfluorid oder fluorwasserstoffsaure Natrium[1]) (NaFl) wird, wie das entsprechende Kaliumsalz,

1). durch Einwirkung von Fluorwasserstoff[2]) auf Natrium, Natriumhydroxyd- oder Natriumkarbonatlösung entsprechend den Gleichungen:

$$Na_2 + 2HFl = 2NaFl + H_2$$

Na_2	2HFl	2NaFl	H_2
Natrium	Fluorwasserstoffsäure	Fluornatrium	Wasserstoff

$$HFl + NaOH = NaFl + H_2O$$

HFl	NaOH	NaFl	H_2O
Fluorwasserstoffsäure	Natriumhydroxyd	Fluornatrium	Wasser

$$2HFl + Na_2CO_3 = 2NaFl + CO_2 + H_2O$$

2HFl	Na_2CO_3	2NaFl	CO_2	H_2O
Fluorwasserstoffsäure	Natriumkarbonat	Fluornatrium	Kohlendioxyd	Wasser

gewonnen.

Das Fluornatrium kristallisiert wasserfrei und zwar beim Verdampfen seiner wässrigen Lösungen in Würfeln oder bei Gegenwart geringer Mengen Soda in Octaedern. In Wasser ist es sehr schwer

[1]) Siehe Erkl. 421.
[2]) „ „ 422.

Erkl. 421. Natürlich findet sich das Natriumfluorid in grossen Mengen auf Grönland als Doppelfluorid des Aluminiumfluorids (Kryolith) $= Al_2Fl_6 + 6NaFl$. Dieses Mineral findet zur Gewinnung von Soda (sog. Kryolithsoda) und verschiedenen Aluminiumpräparaten vielfach technische Verwertung[1]).

[1]) Siehe Antw. auf Frage 125.

Erkl. 422. Fluorwasserstoff wird durch Zersetzung von Calciumfluorid (Flussspath) mittels konzentrierter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl$$

$CaFl_2$	H_2SO_4	$CaSO_4$	2HFl
Fluorcalcium	Schwefelsäure	Calciumsulfat	Fluorwasserstoffsäure

dargestellt.

löslich [1]) und zwar in kochendem nicht viel mehr als in kaltem, in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistert es und schmilzt erst bei der Schmelztemperatur des Glases. Aehnlich dem Kaliumfluorid ist es befähigt, gewisse Doppelsalze zu bilden, von denen das in der Natur vorkommende Natriumaluminiumfluorid (Kryolith) = $6 NaFl + Al_2Fl_6$ und das Fluorwasserstofffluornatrium [2]) am wichtigsten sind.

[1]) Siehe Erkl. 423.
[2]) „ „ 424.

Erkl. 423. 100 Teile Wasser vermögen bei 15° nur 4 Teile Natriumfluorid aufzulösen.

Erkl. 424. Fluorwasserstofffluornatrium oder saures Fluornatrium wird beim Verdunstenlassen von mit Flusssäure übersättigten Natriumfluoridlösungen gewonnen und kristallisiert in farblosen, kleinen, scharf sauer schmeckenden Rhomboedern, welche in kaltem Wasser schwer, in siedendem etwas leichter löslich sind. Beim Erhitzen verlieren die Kristalle Fluorwasserstoff, ohne ihre Form zu verändern.

28). Ueber die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen und Sauerstoff.

Frage 140. Welche Natriumsalze der Halogenoxysäuren sind bekannt?

Antwort. Von den Halogenoxysäuren sind folgende Natriumsalze sicher bekannt und näher untersucht:

a). Chlorsaure Salze: [1])

1). Unterchlorigsaures Natrium = $NaClO$,
2). Chlorigsaures Natrium = $NaClO_2$,
3). Chlorsaures Natrium = $NaClO_3$,
4). Ueberchlorsaures Natrium = $NaClO_4$.

b). Bromsaure Salze: [2])

1). Unterbromigsaures Natrium = $NaBrO$,
2). Bromsaures Natrium = $NaBrO_3$.

c). Jodsaure Salze: [3])

1). Jodsaures Natrium = $NaJO_3$,
2). Ueberjodsaures Natrium = $NaJO_4$.

[1]) Siehe Erkl. 425.
[2]) „ „ 426.
[3]) „ „ 427.

Erkl. 425. Ueber die Chloroxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 431.

Erkl. 426. Ueber die Bromoxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 450.

Erkl. 427. Ueber die Jodoxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 454.

a). Ueber die chlorsauren Natriumsalze.

1). Ueber das unterchlorigsaure Natrium oder Natriumhypochlorit.

Formel = $NaClO$. Molekulargewicht = 74,5.

Frage 141. Was ist über die Gewinnung, die Eigenschaften und über die Verwendung des unterchlorigsauren Natriums zu erwähnen?

Antwort. Das unterchlorigsaure Natrium [1]) oder Natriumhypochlorit = $NaClO$ ist, wie das entsprechende Kaliumsalz,

[1]) Siehe Erkl. 428.

Erkl. 428. Das unterchlorigsaure Natrium wird vielfach noch Chlornatron genannt; so führt namentlich die durch Einleiten von gasförmigem Chlor in Sodalösung gewonnene Bleichflüssigkeit ziemlich allgemein die Bezeichnung Chlornatronlösung. Im Lateinischen heisst es: Natrium hypochlorosum, im Englischen: Hypochlorite of sodium, im Französischen: Hypochlorite de sodium und im Russischen: Chloristokisloi natr.

Erkl. 429. Wird der käufliche Chlorkalk mit Wasser kurze Zeit gekocht, so erhält man nach dem Filtrieren eine Lösung, welche neben Calciumhypochlorit = $Ca(ClO)_2$ Calciumchlorid = $CaCl_2$ enthält.

Erkl. 430. Die Eigenschaft der Natriumhypochloritlösungen, bei Gegenwart von Salzsäure bleichend zu wirken, beruht darauf, dass nach der Gleichung:

$$NaClO + 2HCl = Cl_2 + NaCl + H_2O$$

Natrium-hypochlorit, Chlorwasser-stoffsäure, Chlor, Chlor-natrium, Wasser

Chlor in reichlicher Menge entsteht, durch welches unter Freiwerden von Sauerstoff entsprechend der Gleichung:

$$2Cl_2 + 2H_2O = O_2 + 4HCl$$

Chlor, Wasser, Sauer-stoff, Chlor-wasser-stoffsäure

das Wasser zerlegt wird, und dass weiter durch den Sauerstoff in stat. nasc. die Farbstoffe oxydiert d. h. vernichtet werden (vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 332, unter 6).

Erkl. 431. Wässerige Lösungen von Natriumhypochlorit finden unter der Bezeichnung: Eau de Labarraque (genannt nach dem Entdecker Labarraque) vielfache Anwendung und zwar an Stelle der teuerern, sonst aber gleich wirkenden Kaliumhypochloritlösungen hauptsächlich zum Bleichen („Bleichwasser"), zur Entfernung von Flecken („Fleckwasser"), sowie in der analytischen Chemie zum Nachweis bestimmter Verbindungen oder Elemente.

nur in Lösung bekannt und bildet sich analog dem letzteren

1). beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte, kalte Lösung von Aetznatron oder Soda:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

Natrium-hydrat, Chlor, Natrium-hypochlorit, Natrium-chlorid, Wasser

$$Na_2CO_3 + Cl_2 = NaClO + NaCl + CO_2$$

Natrium-karbonat, Chlor, Natrium-hypochlorit, Natrium-chlorid, Kohlen-dioxyd

2). beim Kochen einer wässerigen Chlorkalklösung [1]) mit kohlensaurem Natron:

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2Na_2CO_3 =$$

Calcium-hypochlorit, Chlor-calcium (zusammen: Chlorkalk), Natrium-karbonat

$$2NaClO + 2CaCO_3 + 2NaCl$$

Unterchlorig-saures Natrium, Calcium-karbonat, Chlornatrium

Das Natriumhypochlorit lässt sich aus seinen Lösungen nicht isolieren, weil es beim Eindampfen der letzteren in chlorsaures Natrium und Chlornatrium gemäss der Gleichung:

$$3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$$

Natrium-hypochlorit, Natrium-chlorat, Chlornatrium

zerfällt.

Seine wässerige Lösung riecht chlorartig, vermag viele Pflanzenfarben zu entfärben [2]) und zahlreiche Substanzen zu oxydieren. Gegen Säuren zeigen die Natriumhypochloritlösungen das gleiche Verhalten wie die Lösungen des entsprechenden Kaliumsalzes, d. h. von verdünnter Chlorwasserstoffsäure werden dieselben unter Chlorentwicklung gemäss der Gleichung:

$$NaClO + 2HCl = Cl_2 + NaCl + H_2O$$

Natrium-hypochlorit, Chlor-wasser-stoffsäure, Chlor, Chlor-natrium, Wasser

und von sauerstoffhaltigen Säuren (Oxysäuren) unter Freiwerden von unterchloriger Säure im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

---

[1]) Siehe Erkl. 429.
[2]) „ „ 430.

$$2NaClO + H_2SO_4 = 2HClO + Na_2SO_4$$

Natrium-hypochlorit   Schwefelsäure   Unterchlorige Säure   Natriumsulfat

Wässerige Lösungen des Natriumhypochlorids dienen unter den verschiedensten Bezeichnungen [1]) (Eau de Labarraque, Bleichwasser, Fleckwasser u. s. f.) hauptsächlich zum Bleichen d. h. zur Beseitigung gewisser Farbstoffe, Schmutzflecken u. s. w. [2])

[1]) Siehe Erkl. 431.
[2]) „ „ 432.

Erkl. 432. In der Technik wendet man jetzt fast ausschliesslich den weit billigeren sog. Chlorkalk oder Bleichkalk an, welcher durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch entsteht und die gleichen Wirkungen zeigt wie Eau de Javelle [1]) und Labarraque.

[1]) Siehe Erkl. 150.

2). Ueber das chlorigsaure Natrium oder Natriumchlorit.

Formel = $NaClO_2$. Molekulargewicht = 90,5.

Frage 142. Was ist von dem Natriumchlorit bemerkenswert?

Antwort. Das Natriumchlorit [1]) oder chlorigsaure Natrium ($NaClO_2$) entsteht beim Neutralisieren von Chlorigsäure mit Natronlauge gemäss der Gleichung:

$$HClO_2 + NaOH = NaClO_2 + H_2O$$

Chlorigsäure   Natriumhydroxyd   Chlorigsaures Natrium   Wasser

Wie das Kaliumsalz bleibt es beim Eindampfen der so erhaltenen Lösungen als leicht zerfliessliche Kristallmasse zurück, welche ziemlich beständig ist und erst bei 250° in chlorsaures Natrium und Chlornatrium zerfällt:

$$4NaClO_2 = 2NaClO_3 + 2NaCl + O_2$$

Chlorigsaures Natrium   Natriumchlorat   Chlornatrium   Sauerstoff

Hinsichtlich seiner Eigenschaften gleicht es dem chlorigsauren Kalium und vermag, wie dieses, auf Pflanzenfarbstoffe bleichend einzuwirken.

[1]) Siehe Erkl. 433.

Erkl. 433. Das Natriumchlorit oder chlorigsaure Natrium wird lateinisch: Natrium chlorosum, im Englischen: Chlorite of sodium und im Französischen: Chlorite de sodium genannt.

3) Ueber das chlorsaure Natrium oder Natriumchlorat.

Formel = $NaClO_3$. Molekulargewicht = 106,5.

Frage 143. Wie gewinnt man chlorsaures Natrium, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

Antwort. Das chlorsaure Natrium [1]) oder Natriumchlorat ($NaClO_3$) kann ausser

[1]) Siehe Erkl. 434.

Erkl. 434. Das Natriumchlorat oder chlorsaure Natrium wird im Lateinischen: Natrium chloricum oder Natrium chlorinicum, im Englischen: Chlorate of soda und im Französischen: Chlorate de soude genannt.

Erkl. 435. Die für Kaliumchlorat angegebene Darstellungsmethode [1]) (Einwirkung von gasförmigem Chlor auf konzentrierte, heisse Natronhydrat- oder Sodalösung) lässt sich für die Gewinnung von chlorsaurem Natrium nur schlecht verwerten, weil die in letzterem Falle entstehenden Salze: chlorsaures Natrium und Natriumchlorid beide ziemlich gleich löslich sind und daher nur schwer von einander getrennt werden können.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 56.

Erkl. 436. Saures weinsaures Natrium (in Lösung) gewinnt man am besten durch Auflösen von 19½ Teilen Weinsäure und 18⅓ Teilen kristallisiertem Natriumkarbonat in 160 Teilen Wasser. Wird die so erhaltene Lösung heiss mit 16 Teilen Kaliumchlorat vermischt, so scheidet sich beim Abkühlen das schwerlösliche zweifach weinsaure Kalium („Weinstein") aus, während beim Eindampfen des Filtrats fast reines Natriumchlorat zurückbleibt.

Erkl. 437. Das zur Darstellung von chlorsaurem Natrium erforderliche Ammoniumchlorat (NH_4ClO_3) entsteht bei der Einwirkung von schwefelsaurem Ammonium auf Kaliumchlorat entsprechend der Gleichung:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KClO_3 = 2NH_4ClO_3 + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Ammonium, Kaliumchlorat, Ammoniumchlorat, Kaliumsulfat

und kann, weil in Alkohol löslich, von dem nebenher gebildeten, in Weingeist unlöslichen Kaliumsulfat leicht getrennt werden. Zu beachten ist, dass mit chlorsaurem Natrium nur in wässrigen Lösungen operiert werden darf, da es in trockenem Zustande überaus leicht explodiert.

Erkl. 438. 100 Teile Wasser lösen bei 20° etwa 99 Teile chlorsaures Natrium, bei 100° gar 233 Teile, während von derselben Gewichtsmenge Wasser bei den gleichen Temperaturen nur 7,5 bezw. 60 Teile Kaliumchlorat gelöst werden.

1). durch Neutralisieren wässeriger Chlorsäurelösung [1]) mittels Natriumhydroxyd:

$$HClO_3 + NaOH = NaClO_3 + H_2O$$

Chlorsäure, Natriumhydroxyd, Natriumchlorat, Wasser

noch auf folgende Weise gewonnen werden:

2). durch Zersetzen von saurem weinsaurem Natrium [2]) mit chlorsaurem Kalium gemäss der Gleichung:

$$NaH_5C_4O_6 + KClO_3 = NaClO_3 + KH_5C_4O_6$$

Saures weinsaures Natrium, Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Saures weinsaures Kalium (Weinstein)

3). durch Umsetzung zwischen chlorsaurem Ammonium [3]) und Natriumkarbonat in wässriger Lösung:

$$2NH_4ClO_3 + Na_2CO_3 = 2NaClO_3 + (NH_4)_2CO_3$$

Chlorsaures Ammonium, Natriumkarbonat, Natriumchlorat, Ammoniumkarbonat

wobei Natriumchlorat und Ammoniumkarbonat entstehen.

4). beim Kochen wässeriger Lösungen von Kieselfluornatrium und chlorsaurem Kalium:

$$Na_2SiFl_6 + 2KClO_3 = 2NaClO_3 + K_2SiFl_6$$

Natriumsiliciumfluorid, Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Kieselfluorkalium

Das chlorsaure Natrium kristallisiert in luftbeständigen Würfeln, welche in Wasser leicht, [4]) in Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen geht es unter Sauerstoffentwickelung in Natriumperchlorat und Chlornatrium über entsprechend der Gleichung:

$$2NaClO_3 = NaClO_4 + NaCl + O_2$$

Natriumchlorat (chlorsaures Natrium), Natriumperchlorat (überchlorsaures Natrium), Natriumchlorid, Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 435.
[2]) „ „ 436.
[3]) „ „ 437.
[4]) „ „ 438.

Es wirkt ebenso stark oxydierend wie das analoge Kaliumchlorat und besitzt auch die gleichen Eigenschaften.

Ausser in gewissen Zweigen der Färberei, wo es dem schwerer löslichen Kaliumsalze [1]) vorgezogen wird (z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz in der Kattundruckerei) findet es nur beschränkte Anwendung [2]).

[1]) Siehe Erkl. 438.
[2]) „ „ 439.

Erkl. 439. Durch die überaus grosse Löslichkeit des chlorsauren Natriums wird seine Gewinnung sehr erschwert, so dass sich das Kaliumchlorat weit billiger herstellen lässt und daher fast ausschliesslich für technische Zwecke verwandt wird.

4). Ueber das überchlorsaure Natrium oder Natriumperchlorat.

Formel = $NaClO_4$. Molekulargewicht = 122,5.

Frage 144. Was ist von dem überchlorsauren Natrium anzuführen?

Antwort. Das überchlorsaure Natrium [1]) oder Natriumperchlorat ($NaClO_4$), welches durch Neutralisieren von Ueberchlorsäure mit Natriumhydrat erhalten wird:

$$\underset{\text{Ueberchlorsäure}}{HClO_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Ueberchlorsaures Natrium}}{NaClO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

kristallisiert in äusserst hygroskopischen Blättchen oder Rhomboedern, welche in Wasser und Weingeist leicht [2]) löslich sind.

Von Salzsäure wird es nicht zersetzt, zerfällt aber beim Erhitzen, wie das Kaliumperchlorat, leicht in Natriumchlorid und Sauerstoff gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumperchlorat}}{NaClO_4} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 440.
[2]) „ „ 441.

Erkl. 440. Für das Natriumperchlorat existieren noch verschiedene ältere Bezeichnungen, wie überchlorhydrosaures Natron, Natriumhydroperchlorat u. s. w. Im Lateinischen wird es: Natrium hyperchloricum, hyperchloratum oder perchloratum genannt.

Erkl. 441. Auch das Natriumperchlorat ist in Wasser weit löslicher als das Kaliumsalz.

b). Ueber die bromsauren Natriumsalze.

Frage 145. Was ist von den bromsauren Natriumsalzen anzuführen?

Antwort. 1). Das unterbromigsaure Natrium oder Natriumhypobromit = $NaBrO$ ist nur in Lösung bekannt und entspricht hinsichtlich seiner Darstellung und Eigenschaften der analogen Kaliumverbindung.

2). Das bromsaure Natrium oder Natriumbromat = $NaBrO_3$ entsteht, wie das Kaliumbromat,

1). durch Einwirkung von Brom auf Natronlauge:

$$3Br_2 + 6NaOH = NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$$

Brom, Natriumhydrat, Natriumbromat, Natriumbromid, Wasser

2). beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Natriumbromid und Natriumhydrat:

$$3Cl_2 + NaBr + 6NaOH = NaBrO_3 + 6NaCl + 3H_2O$$

Chlor, Natriumbromid, Natriumhydrat, Natriumbromat, Natriumchlorid, Wasser

Es kristallisiert aus seinen wässrigen Lösungen bei Temperaturen über 4° in wasserfreien, kleinen, regulären Tetraedern, bei niedrigeren Temperaturen in langen, wasserhaltigen, an der Luft verwitternden Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es, indem allmählich Sauerstoff entweicht und Natriumbromid zurückbleibt:

$$2NaBrO_3 = 3O_2 + 2NaBr$$

Natriumbromat, Sauerstoff, Natriumbromid

c). Ueber die jodsauren Natriumsalze.

Frage 146. Was ist über die jodsauren Natriumsalze anzuführen?

Antwort. Unterjodigsaures Natrium oder Natriumhypojodit (NaJO) und jodigsaures Natrium oder Natriumjodit ($NaJO_2$) sind mit Sicherheit nicht bekannt.

Das jodsaure Natrium oder Natriumjodat = $NaJO_3$, welches am einfachsten durch Einwirkung von Natriumkarbonatlösung auf wässrige Jodsäure nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + 2HJO_3 = 2NaJO_3 + CO_2 + H_2O$$

Natriumkarbonat, Jodsäure, Natriumjodat, Kohlendioxyd, Wasser

erhalten wird, hinterbleibt beim Ein-

Erkl. 442. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 7,25 Teile jodsaures Natrium.

Erkl. 443. Scheidet sich das jodsaure Natrium aus seinen Lösungen zwischen 40 und 50° aus, so bildet es seideglänzende Nadelbüschel von der Formel $NaJO_3 + H_2O$. Werden letztere nebst der Lösung, woraus sie sich abgeschieden haben, mehrere Tage bei 24—28° stehen gelassen, so gehen dieselben in lange, glänzende Prismen von der Zusammensetzung: $NaJO_3 + 2H_2O$ über. Ein Salz mit 3 Molekulen Wasser = $NaJO_3 + 3H_2O$ fällt aus verdünnten Lösungen beim Abkühlenlassen auf 20° aus, und mit 5 Molekulen Kristallwasser kristallisiert es aus konzentrierten Lösungen beim raschen Abkühlen auf 0°.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen und dauernden Gebrauch** zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

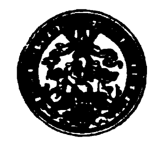
V. 2230

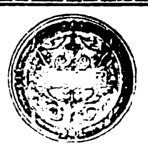
886. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 765. — Seite 145—160.

HARVARD COLLEGE MAY 7 1891





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst,** der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt** a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 765. — Seite 145—160.

Inhalt:

Ueber die Verbind. des Natriums mit den Halogenen u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Natriums mit Schwefel, die sog. Natriumsulfide. — Ueber die Verbind. des Natriums mit Schwefel u. Wasserstoff, über das Natriumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffnatrium. — Ueber die Verbind. des Natriums mit Schwefel und Sauerstoff, über die Salze der verschiedenen Schwefelsäuren. — Ueber die Natriumsalze der Phosphorsäuren, die Natriumphosphate.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die **Lösung** jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist da **dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen **Lösung** (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden der Lösungen** derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser, Dr. Kleyer,** Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 444. Hervorzuheben ist, dass das jodsaure Natrium mit verschiedenen Haloidsalzen gut kristallisierende Doppelverbindungen zu liefern vermag, z. B.

Natriumjodatchlornatrium = $(NaJO_3 + NaCl + 6H_2O)$

Natriumjodatbromnatrium = $(NaJO_3 + 2NaBr + 9H_2O)$

Natriumjodatjodnatrium = $(NaJO_3 + NaJ + 10H_2O)$

Aehnliche Doppelverbindungen sind auch vom Natriumchlorat und -bromat bekannt.

Erkl. 445. Für das Natriumperjodat existieren auch noch die folgenden Bezeichnungen: Metahyperjodsaures Natrium und Natriummetahyperjodat.

Erkl. 446. Das dimesohyperjodsaure Natrium = $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ entsteht am einfachsten durch Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von metahyperjodsaurem Natrium entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumperjodat}}{2NaJO_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underbrace{Na_4J_2O_9 + 3H_2O}_{\text{Dimesohyperjodsaures Natrium}}$$

Es bildet in Wasser fast unlösliche Kristalle, welche ihr Kristallwasser fest gebunden enthalten.

Erkl. 447. Ausser obigem dimesohyperjodsauren Natrium existiert noch das mesohyperjodsaure Natriumsalz von der Formel $4Na_3JO_5 + 5H_2O$. Dasselbe wird beim Eintragen des metajodsauren Natriums in heisse Natronlauge entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumperjodat}}{4NaJO_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{8NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Mesohyperjodsaures Natrium}}{(4Na_3JO_5 + 5H_2O)}$$

erhalten und bildet kleine, sechsseitige Tafeln, welche ihr Wasser erst bei höherer Temperatur verlieren und an der Luft begierig Kohlendioxyd absorbieren.

Erkl. 448. Das dimesohyperjodsaure und mesohyperjodsaure Natrium leiten sich von den sog. Polyhyperjodsäuren[1]) ab.

[1]) Siehe Bd. I. Erkl. 1263.

dampfen seiner wässrigen Lösungen als schwerlösliche [1]) Kristallmasse mit einem nach der jeweiligen Temperatur wechselnden [2]) Wassergehalte. Diese wasserhaltigen Salze verlieren ihr Wasser bis auf 1 Molekul, welches fester gebunden ist als die übrigen, schon bei der Aufbewahrung im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur; das letzte Molekul entweicht erst beim Erhitzen auf 150°. Höher erhitzt schmilzt das jodsaure Natrium, wobei Sauerstoff und Jod entweichen, während Jodnatrium neben Natriumhydrat zurückbleibt. Mit Halogenwasserstoffsalzen bildet das jodsaure Natrium verschiedene Doppelverbindungen. [3])

Das überjodsaure Natrium [4]) oder Natriumperjodat = $NaJO_4$ wird beim langsamen Kristallisierenlassen einer wässrigen Lösung von dimesohyperjodsaurem Natrium [5]) $(Na_4J_2O_9 + 3H_2O)$ in Ueberjodsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumdimesohyperjodat}}{(Na_4J_2O_9 + 3H_2O)} + \underset{\text{Jodsäure}}{2HJO_4} = \underset{\text{Natriumperjodat}}{4NaJO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

erhalten.

Es bildet, nach obiger Methode gewonnen, farblose, luftbeständige, wasserfreie, in Wasser leicht lösliche, quadratische Kristalle, welche sauer reagieren und bei 300° unter Sauerstoffabgabe in jodsaures Salz übergehen:

$$\underset{\text{Natriumperjodat}}{2NaJO_4} = \underset{\text{Natriumjodat}}{2NaJO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in Jodnatrium, während der gesamte Sauerstoff entweicht:

$$\underset{\text{Natriumjodat}}{NaJO_4} = \underset{\text{Natriumjodid}}{NaJ} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 442.
[2]) „ „ 443.
[3]) „ „ 444.
[4]) „ „ 445.
[5]) Siehe die Erklärungen 446, 447 u. 448.

29). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Schwefel, die sogenannten Natriumsulfide.

Frage 147. Was ist über die Darstellung und über die Eigenschaften der Natriumsulfide zu erwähnen?

Antwort. Analog dem Kalium vermag das Natrium mit Schwefel sich in fünf Verhältnissen zu den folgenden Verbindungen zu vereinigen:

1). Einfachschwefelnatrium $= Na_2S$
2). Zweifach „ $= Na_2S_2$
3). Dreifach „ $= Na_2S_3$
4). Vierfach „ $= Na_2S_4$
5). Fünffach „ $= Na_2S_5$

1). Das **Einfachschwefelnatrium** oder Natriumsulfid $= Na_2S$ bildet sich

a). beim Erwärmen von Natrium mit Schwefel: [1])

$$\underset{\text{Natrium}}{Na_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S}$$

b). bei der Reduktion von Natriumsulfat (Glaubersalz) mittels Kohle [2]) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} = \underset{\text{Natrium-sulfid}}{Na_2S} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2CO_2}$$

c). durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Aetznatron, wobei folgende Umsetzung stattfindet:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Natriumhydrat}}{2NaOH} = \underset{\text{Natriumsulfid}}{Na_2S} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

d). als wässerige Lösung beim Vermischen von Natronlauge mit Natriumsulfhydrat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumhydrat}}{NaOH} + \underset{\text{Natriumsulfhydrat}}{NaSH} = \underset{\text{Natriumsulfid}}{Na_2S} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das feste Natriumsulfid bildet in wasserfreiem [3]) Zustande eine fleischrote, amorphe Masse, welche sehr zerfliesslich, in Wasser leicht löslich, in Alkohol un-

Erkl. 449. Natrium vereinigt sich mit Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Hierbei entstehen je nach den angewandten Mengen fünf verschiedene Produkte. Die so erhaltenen Verbindungen entsprechen völlig denen des Kaliums, lösen sich, wie diese, leicht in Wasser und — wenigstens die schwefelreicheren — auch in Alkohol mit gelber oder brauner Farbe (nur das Einfachschwefelnatrium $= Na_2S$ löst sich farblos). Sie sämtlich werden in fester Form und in ihren Lösungen von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt, wobei gleichzeitig aus den mehr als ein Atom Schwefel enthaltenden Sulfiden sich ein Teil des Schwefels in freier Form abscheidet.

Auch mit metallischem Selen vermag sich das Natrium zu vereinigen. Von diesen Natriumselenverbindungen ist nur das Natriumselenid oder Selennatrium $= Na_2Se$ näher untersucht, welches lange, breite Kristalle bildet, die sich an der Luft infolge von Selenausscheidung überaus leicht rot färben.

Erkl. 450. Die Ueberführung des schwefelsauren Natriums in Natriumsulfid durch Glühen mit Kohle erfolgt leichter als die analoge Zersetzung des Kaliumsulfats und findet unter Kohlendioxydentwickelung statt, während Kohle von Kaliumsulfat bei Glühtemperatur in Kohlenoxyd verwandelt wird:

$$\underset{\text{Kalium-sulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{4C} = \underset{\text{Kalium-sulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$$

Das auf diese Weise erhaltene Natriumsulfid ist sehr fein verteilt und besitzt in dieser Form pyrophorische Eigenschaften (s. Erkl. 175).

Erkl. 451. Ausser dem wasserfreien Natriumsulfid sind noch verschiedene Hydrate bekannt, von denen dasjenige mit sechs Molekulen Wasser ($Na_2S + 6H_2O$) am wichtigsten ist. Es scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in konz. Natronlauge in farblosen, rhombischen Nadeln aus, welche beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasseraufnahme in das Hydrat ($Na_2S + 9H_2O$) übergehen.

---

[1]) Siehe Erkl. 449.
[2]) „ „ 450.
[3]) „ „ 451.

löslich ist. Mit Schwefel vermag es sich unter Aufnahme von 1—4 Atomen zu Polysulfiden zu vereinigen, und mit den Sulfiden einiger Metalloide verbindet es sich zu Salzen der sog. Thiosäuren.

Von Säuren [1]) wird es entsprechend der Gleichung:

$$Na_2S + 2HCl = H_2S + 2NaCl$$

Natrium-sulfid, Chlorwasser-stoffsäure, Schwefel-wasserstoff, Chlor-natrium

unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff und Bildung des betreffenden Natriumsalzes zerlegt. An trockener Luft oxydiert [2]) sich dasselbe nur langsam, verwandelt sich aber, falls Spuren von Aetznatron zugegen sind, äusserst leicht in Natriumdisulfid und unterschwefligsaures Natrium.

Seine wässerigen Lösungen sind farblos, besitzen alkalische Reaktion und nehmen, namentlich beim Erwärmen, unter Dunkelfärbung mehr Schwefel auf, indem Polysulfide entstehen. Von Säuren werden auch die Lösungen des Einfachschwefelnatriums unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt, und beim Stehen an der Luft zersetzen sich dieselben, indem schliesslich unterschwefligsaures Salz entsteht.

2). Das **Zweifachschwefelnatrium** oder Natriumdisulfid $= Na_2S_2$, welches beim Erhitzen des Monosulfids in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefel nach der Gleichung:

$$Na_2S + S = Na_2S_2$$

Natriumsulfid, Schwefel, Natriumdisulfid

erhalten wird, kristallisiert mit drei Molekulen Wasser in schwefelgelben Nadeln, die bei 100° unter Verlust des gesamten Wassers schmelzen.

3). **Natriumtrisulfid** oder Dreifachschwefelnatrium $= Na_2S_3$ wird neben schwefelsaurem Natrium:

a). beim Glühen von Natriumkarbonat mit überschüssigem Schwefel im Kohlendioxydstrome gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 452.
[2]) „ „ 453.
[3]) „ „ 454.

Erkl. 452. Selbst Kohlensäuregas vermag aus dem Natriumsulfid Schwefelwasserstoff abzuscheiden unter gleichzeitiger Bildung von Natriumkarbonat:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O = H_2S + Na_2CO_3$$

Natrium-sulfid, Kohlen-dioxyd, Wasser, Schwefel-wasserstoff, Natrium-karbonat

Erkl. 453. Die Oxydation des (natronhaltigen) Natriumsulfids verläuft nach den Gleichungen:

$$2Na_2S + O = Na_2S_2 + Na_2O$$

Natrium-sulfid, Sauer-stoff, Natrium-disulfid, Natrium-oxyd

$$Na_2S_2 + O_3 = Na_2S_2O_3$$

Natrium-disulfid, Sauer-stoff, Unterschweflig-saures Natrium

Erkl. 454. Das Natriumsulfid findet in verschiedenen Gewerben technische Verwendung, so namentlich in der Gerberei und zur Darstellung des als Malerfarbe benutzten Zinksulfids.

$$4Na_2CO_3 + 10S = 3Na_2S_3 +$$

Natrium-karbonat, Schwefel, Natrium-trisulfid

$$Na_2SO_4 + 4CO_2$$

Natriumsulfat, Kohlendioxyd

gewonnen. Es entsteht ferner:

b). beim Auflösen der theoretischen Menge Schwefel in einer alkoholischen Auflösung von Monosulfid:

$$Na_2S + S_2 = Na_2S_3$$

Natriumsulfid, Schwefel, Natriumtrisulfid

Nach a). dargestellt ist es eine wasserfreie dunkle Masse, welche nicht weiter untersucht worden ist, während im anderen Falle das Hydrat $= Na_2S + 3H_2O$ in goldgelben Kristallen erhalten wird, welche bei 100° schmelzen und bei dieser Temperatur zwei Molekule Wasser verlieren.

4). Das **Vierfachschwefelnatrium**[1]) oder Natriumtetrasulfid $= Na_2S_4$ fällt auf Zusatz von Alkohol zu einer kalten, konzentrierten Pentasulfidlösung in hellgelben, glänzenden Blättchen aus von der Formel $Na_2S_4 + 6H_2O$. Dieselben sind sehr zerfliesslich, in Wasser leicht löslich und schmelzen bei 25°.

5). **Natriumpentasulfid** oder Fünffachschwefelnatrium[2]) $= Na_2S_5$ entsteht durch Kochen von Einfachschwefelnatrium in wässeriger Lösung mit Schwefel entsprechend der Gleichung:

$$Na_2S + S_4 = Na_2S_5$$

Natrium-sulfid, Schwefel, Natrium-pentasulfid

Das Natriumpentasulfid bildet nierenförmige, dunkle, nicht genauer untersuchte Massen.

Erkl. 455. Das Natriumtetrasulfid soll neben dem Natriumsulfat in der Natriumschwefelleber enthalten sein.

Erkl. 456. Zur Gewinnung von Fünffachschwefelnatrium dampft man das Einwirkungsprodukt von 4 Atomen Schwefel auf 1 Molekul Natriummonosulfid bis auf ein kleines Volumen ein, fällt aus letzterem mit Alkohol Tetrasulfid und lässt alsdann das Filtrat im Vakuum bei starker Kälte verdunsten, wobei langsam Pentasulfid ausfällt.

---

[1]) Siehe Erkl. 455.
[2]) „ „ 456.

30). Ueber die Verbindung des Natriums mit Schwefel und Wasserstoff, über das Natriumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffnatrium.

Formel = NaSH. Molekulargewicht = 56.

Frage 148. Was ist über die aus Natrium, Schwefel und Wasserstoff bestehende Verbindung anzuführen?

Antwort. Das Natriumsulfhydrat [1]), Natriumhydrosulfid oder Schwefelwasserstoffnatrium = NaSH bildet sich

1). beim Erhitzen von metallischem Natrium im Schwefelwasserstoffstrome, wobei nach der Gleichung:

$$2Na + 2H_2S = 2NaSH + H_2$$

Natrium	Schwefelwasserstoff	Natriumsulfhydrat	Wasserstoff

unter Wasserstoffentwicklung festes Natriumsulfhydrat entsteht,

2). durch Sättigen von Natronlauge mit Schwefelwasserstoffgas entsprechend der Gleichung:

$$NaOH + H_2S = NaSH + H_2O$$

Natriumhydroxyd	Schwefelwasserstoff	Natriumsulfhydrat	Wasser

In reiner Form ist das feste Schwefelwasserstoffnatrium [2]) noch nicht isoliert, demselben war stets Aetznatron beigemengt.

Die nach 2). gewonnene Lösung des Natriumsulfhydrats besitzt alkalische Reaktion und bitteren Geschmack, zersetzt sich beim Stehen an der Luft langsam unter Schwefelwasserstoffentwickelung(schneller beim Kochen) [3]); bei der Behandlung mit Säuren bildet sich unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$NaSH + HCl = H_2S + NaCl$$

Natriumsulfhydrat	Chlorwasserstoffsäure	Schwefelwasserstoff	Chlornatrium

das Natriumsalz der angewandten Säure.
Auf Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von Schwefelwasserstoffnatrium entsteht im Sinne folgender Gleichung:

$$NaSH + NaOH = Na_2S + H_2O$$

Natriumsulfhydrat	Natriumhydrat	Natriumsulfid	Wasser

eine Auflösung von Einfachschwefelnatrium.

[1]) Siehe Erkl. 457.
[2]) „ „ 458.
[3]) „ „ 459.

Erkl. 457. Die Natriumschwefelleber, welche unter der Bezeichnung: Schwefelnatrium (Natrium sulfuratum) gebraucht wird, wird analog der Kaliumschwefelleber durch Glühen von Natriumkarbonat mit Schwefel als eine leberbraune, zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse gewonnen, welche neben Vierfachschwefelnatrium Natriumsulfat zu enthalten scheint. In ihren Eigenschaften gleicht sie genau der Kaliumschwefelleber, ist aber nicht so eingehend untersucht wie diese, und findet auch nur beschränkte Anwendung.

Auch durch Kochen von Aetznatronlauge mit Schwefel lässt sich eine wässrige Schwefelleberlösung leicht darstellen. (Siehe Seite 65.)

Erkl. 458. Auch das Natriumsulfhydrat muss als Salz des Schwefelwasserstoffs, welcher die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt, betrachtet werden. (Siehe Erkl. 195.)

Erkl. 459. Werden wässerige Natriumsulfhydratlösungen gekocht, so entweicht die Hälfte des darin enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff, indem gemäss der Gleichung:

$$2NaSH = H_2S + Na_2S$$

Natriumsulfhydrat	Schwefelwasserstoff	Natriumsulfid

eine Auflösung von Natriummonosulfid zurückbleibt.

31). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Schwefel und Sauerstoff, über die Salze der verschiedenen Schwefelsäuren.

Frage 149. Was ist über die wichtigeren Natriumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren anzuführen?

Antwort. Von den Natriumsalzen der Schwefelsäuren [1]) haben die folgenden mehr oder weniger grosse Wichtigkeit:

1). Na_2SO_3 = neutrales schwefligsaures Natrium.
2). $NaHSO_3$ = saures schwefligsaures Natrium.
3). Na_2SO_4 = schwefelsaures „
4). $NaHSO_4$ = saures schwefelsaures „
5). $Na_2S_2O_7$ = pyroschwefelsaures „
6). $Na_2S_2O_3$ = unterschwefligsaures „
7). $Na_2S_2O_6$ = dithionsaures „
8). $Na_2S_3O_6$ = trithionsaures „
9). $Na_2S_4O_6$ = tetrathionsaures „

1). **Das neutrale schwefligsaure Natrium**, normale Natriumsulfit oder Binatriumsulfit [2]) = Na_2SO_3 entsteht aus einer mit Schwefligsäure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2} = \underset{\text{Saures schwefligsaures Natrium}}{2NaHSO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

auf weiteren Zusatz einer gleichen Menge von Natriumkarbonat:

$$\underset{\text{Saures schwefligsaures Natrium}}{2NaHSO_3} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Neutrales schwefligsaures Natrium}}{2Na_2SO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Aus Lösungen scheidet sich in der Kälte das neutrale schwefligsaure Natrium in wasserhaltigen, monoklinen, an der Luft nicht beständigen [3]) Prismen von der Zusammensetzung = $Na_2SO_3 + 7H_2O$ aus. In Wasser ist das Natriumsulfit leicht [4]), in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen auf 150° verliert es sein Kristallwasser und wird undurchsichtig; höher erhitzt schmilzt es, indem es sich entsprechend der Gleichung:

Erkl. 460. Die Natriumsalze der Schwefelsäuren gleichen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften bis auf geringe Unterschiede den analogen Kaliumverbindungen.

Erkl. 460 a. Das neutrale, schwefligsaure Natrium wird lateinisch = Natrium sulfurosum, englisch = Sulfite of soda, französisch = Sulfite de soude genannt.

Erkl. 461. Beim Aufbewahren des kristallisierten neutralen schwefligsauren Natriums an der Luft erleidet dasselbe gleichzeitig Wasserverlust (Verwitterung) und Oxydation zu Natriumsulfat.

Erkl. 462. Auf der leichten Oxydierbarkeit des neutralen schwefligsauren Natriums, selbst in wässeriger Lösung, beruht seine Verwendung in den Laboratorien als Reduktionsmittel. Entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Neutrales schwefligsaures Natrium}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

wird es in wässeriger Lösung langsam in neutrales Sulfat verwandelt, wobei der aus dem Wasser frei gewordene Wasserstoff reduzierende Wirkungen auszuüben vermag.

Erkl. 463. Wässerige Lösungen des Natriumsulfits (Na_2SO_3) besitzen schwach alkalische Reaktion.

[1]) Siehe Erkl. 460.
[2]) „ „ 460 a.
[3]) Siehe die Erklärungen 461 u. 462.
[4]) Siehe Erkl. 463.

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

Neutrales schwefligsaures Natrium — Natriummonosulfid — Schwefelsaures Natrium

in Natriummonosulfid und Natriumsulfat verwandelt.

Wasserfrei erhält man das neutrale schwefligsaure Natrium beim Erhitzen einer kalt gesättigten Lösung des wasserhaltigen Salzes, und zwar in Form eines weissen Pulvers, welches die gleichen Eigenschaften wie dieses besitzt.

Das schwefligsaure Natrium findet Anwendung [1] als Antichlor, als Konservierungsmittel und in den Laboratorien als Reduktionsmittel.

2). Das **saure schwefligsaure Natrium** [2], primäre schwefligsaure Natrium, Mononatriumsulfit oder Natriumhydrosulfit $= NaHSO_3$ entsteht auf einfache Weise durch Sättigen von Sodalösung mittels Schwefeldioxyds:

$$Na_2CO_3 + H_2O + 2SO_2 = 2NaHSO_3 + CO_2$$

Natriumkarbonat — Wasser — Schwefeldioxyd — Saures schwefligsaures Natrium — Kohlendioxyd

Dasselbe bildet trübe, sauer reagierende und sehr unbeständige [3] Kristalle, welche sich an der Luft unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in neutrales Salz gemäss der Gleichung:

$$2NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$$

Saures schwefligsaures Natrium — Neutrales schwefligsaures Natrium — Schwefeldioxyd — Wasser

verwandeln und beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel und Schwefeldioxyd in neutrales Sulfat übergehen:

$$4NaHSO_3 = 2Na_2SO_4 + SO_2 + S + 2H_2O$$

Saures schwefligsaures Natrium — Neutrales schwefelsaures Natrium — Schwefeldioxyd — Schwefel — Wasser

[1] Siehe Erkl. 464.
[2] „ „ 465.
[3] „ „ 466.

Erkl. 464. Das neutrale schwefligsaure Natrium dient zuweilen an Stelle des Natriumhyposulfits (vergl. dieses) als Antichlor zur Beseitigung des Chlorgeruches. Auch konservierende Wirkungen besitzt es und wird daher häufig benutzt, um namentlich Zuckersäfte, Weine und dergleichen haltbar zu machen. In dem chemischen Laboratorium bildet es ein sehr geschätztes Reduktionsmittel.

Erkl. 465. Für das saure schwefligsaure Natrium existieren auch noch die folgenden Bezeichnungen: halbgesättigtes schwefligsaures Natrium, zweifach schwefligsaures Natrium und Natriumbisulfit. In der Technik, wo es als „Antichlor“ zum Bleichen von Wolle, zum Konservieren von Eidotter für die Zwecke der Weissgerberei etc. benutzt wird, ist es unter dem Namen „Leukogen“ [1]) bekannt. Lateinisch heisst es = Natrium bisulfurosum, englisch = Bisulfite of soda, französisch = Bisulfite de soude.

[1]) Siehe Band I, Seite 535. Erkl. 1458.

Erkl. 466. Die leichte Zersetzlichkeit des sauren schwefligsauren Natriums kann durch folgendes Experiment erläutert werden: Man leitet durch die wässrige Lösung desselben den Strom irgend eines ganz indifferenten Gases z. B. Wasserstoff und wird beobachten, dass sehr viel Schwefeldioxyd auf diese Weise ausgetrieben wird.

Erkl. 467. Das neutrale Natriumsulfat ist zuerst im Jahre 1658 von *Glauber* bei der Bereitung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhalten worden. Derselbe empfahl dasselbe bereits für äusseren und inneren Gebrauch und nannte es wegen seiner heilsamen Wirkungen: Sal mirabile (vom lat. sal = Salz und mirabilis = wunderbar, also Wundersalz). In späterer Zeit wurde dasselbe allgemein als sal mirabile Glauberi oder Glaubersalz und Soda vitriolata bezeichnet. Wissenschaftlich heisst es: Natrium sulfuricum cristallisatum und von den Technikern wird es kurzweg „Sulfat" genannt.

In fremden Sprachen heisst es: englisch = Sulfate of soda, Glaubers salt; französisch = Sulfate de soude, Sel de Glauber, Sel admirable ou cathartique de Glauber; chinesisch = Yüen-min-fen; holländisch = Glauber zout; indisch = Kbar numuk; italienisch = Sal glauberiano; russisch = Sernokisloi natr und schwedisch = Svafvelsyrad Natron.

Erkl. 468. In der Natur findet sich das Natriumsulfat in gewissen Seen Russlands, in verschiedenen Mineralwässern (z. B. denen von Karlsbad und Marienbad), ferner in zahlreichen sogenannten Salzgebirgen (Spanien), entweder allein oder in Gemeinschaft mit Gyps, Magnesiumsulfat u. s. w.

Erkl. 469. Die Ueberführung des Kochsalzes in Sulfat mittels schwefelsauren Magnesiums, welche nur bei unter 0° liegenden Temperaturen stattfindet, wird in Stassfurt im grossen Massstabe ausgeführt und zwar im Anschluss an die Gewinnung des Chlorkaliums. Nachdem dieses (vergl. Antw. auf Frage 49) dem Abraumsalze entzogen ist, hinterbleibt ein hauptsächlich aus Kochsalz und Kieserit bestehender Rückstand, welcher durch wiederholtes Auslaugen eine an beiden Salzen reiche Lösung liefert. Letztere wird in grossen, hölzernen Kühlschiffen der Winterkälte ausgesetzt, wodurch die Umsetzung des Chlornatriums zu schwefelsaurem Natrium — meist genügt schon eine einzige Nacht — bewirkt wird.

In ähnlicher Weise wird auch aus der nach dem Auskristallisieren des Steinsalzes hinterbleibenden Mutterlauge des Meerwassers bei niedriger Temperatur Glaubersalz gewonnen.

Erkl. 470. Zur Reinigung wird das rohe Natriumsulfat in Wasser von etwa 30° gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsulfat fast rein in grossen Kristallen aus, welche unter der Bezeichnung „raffiniert" in den Handel gebracht werden.

3). Das **schwefelsaure Natrium** [1], neutrale oder gesättigte Natriumsulfat, Dinatriumsulfat = Na_2SO_4 findet sich sehr verbreitet in der Natur [2]. Ferner entsteht dasselbe als Nebenprodukt bei zahlreichen chemischen Prozessen der Technik, z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure, welch letztere unter bestimmten Verhältnissen in folgender Weise zur Umsetzung gebracht werden können:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

Natriumnitrat	Schwefelsäure	Natriumsulfat	Salpetersäure

Als Zwischenprodukt wird es in gewaltigen Mengen in der Sodatechnik fabriziert, entweder durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure in den sog. Sulfatöfen [3]:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Chlornatrium	Schwefelsäure	Natriumsulfat	Chlorwasserstoffsäure

oder nach dem Verfahren von *Hargreaves* und *Robinson* [4]) durch Einwirkung von Schwefeldioxyd, Luft und Wasser auf Kochsalz entsprechend der Gleichung:

$$4NaCl + 2SO_2 + 2H_2O + O_2 =$$

Chlornatrium	Schwefeldioxyd	Wasser	Sauerstoff (aus der Luft)

$$2Na_2SO_4 + 4HCl$$

Natriumsulfat	Chlorwasserstoffsäure

In neuester Zeit werden ausserdem grosse Mengen von Natriumsulfat durch Umsetzung von Chlornatrium [5] und Magnesiumsulfat in wässeriger Lösung dargestellt, z. B. in Stassfurt, wo letzteres in gewaltigen Massen als Kieserit = $MgSO_4 + 4H_2O$ vorkommt. Die Umsetzung kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

---

[1]) Siehe Erkl. 467.
[2]) „ „ 468.
[3]) Siehe Antw. auf Frage 115.
[4]) Siehe Erkl. 469.
[5]) „ „ 470.

$$2\,NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$$

Chlor-natrium | Magnesium-sulfat | Natrium-sulfat | Magnesium-chlorid

Das neutrale Natriumsulfat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit zehn Molekulen Wasser als $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, welche das spezifische Gewicht 1,48 besitzen und an der Luft zu einem weissen Pulver verwittern. Bei 33° schmilzt es in seinem Kristallwasser, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest, um nun erst bei Rotglut sich zu verflüssigen.

Interessant ist die Löslichkeit[1]) des wasserhaltigen Salzes, welche bei 33° am grössten ist, bis zu dieser Temperatur gleichmässig steigt und oberhalb derselben wieder langsam sinkt. Ferner ist die grosse Neigung [2]) desselben, übersättigte Lösungen zu bilden, hervorzuheben.

Das wasserfreie Salz $= Na_2SO_4$ entsteht, wenn eine gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes bei einer Temperatur von 33—40° längere Zeit stehen gelassen wird, und fällt in rhombischen Octaedern langsam aus, die das spezifische Gewicht 2,62 besitzen. Auch aus stark alkalischen Lösungen soll, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, das Glaubersalz sich stets in wasserfreiem Zustande ausscheiden.

Das Natriumsulfat schmeckt salzig-bitter, und, wenn wasserhaltig, zugleich kühlend. Durch Glühen mit Kohle [3]) wird es in eine fleischrote Masse verwandelt, welche zum grössten Teile aus Natriummonosulfid besteht und auf folgende Weise sich gebildet hat:

$$Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2$$

Natrium-sulfat | Kohlenstoff (Kohle) | Natrium-monosulfid | Kohlen-dioxyd

Das Glaubersalz findet eine sehr ausgedehnte Verwendung, so z. B. bei der Glasfabrikation zur Herstellung von Natronglas, in der Ultramarinindustrie, zur Bereitung der Soda, zur Appretur baumwollener Gewebe, zur Erzeugung niedriger

[1]) Siehe Erkl. 471.
[2]) „ „ 472.
[3]) „ „ 473.

Erkl. 471 Folgende Tabelle erläutert die Löslichkeit des kristallisierten Glaubersalzes ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) in Wasser:

100 Teile Wasser lösen bei

0°	12	Teile kristallisiertes wasserhalt. Sulfat
18°	48	„ „ „ „
25°	100	„ „ „ „
30°	200	„ „ „ „
33°	327	„ „ „ „
40°	290	„ „ „ „
50°	260	„ „ „ „

Diese eigentümlichen Löslichkeitsverhältnisse sind darauf zurückzuführen, dass in wässriger Lösung das Hydrat $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ unter 33° unter Wasserverlust allmählich in die Verbindung $Na_2SO_4 + H_2O$ übergeht, welche ihrerseits weniger löslich ist. In dem Grade, wie sich dieses wasserärmere Salz oberhalb 33° bildet, nimmt natürlich die Löslichkeit ab.

Erkl. 472. Um die Fähigkeit des kristallisierten Glaubersalzes, übersättigte Lösungen zu bilden, darzuthun, kann folgendes Experiment dienen: Man lässt eine bei 33° gesättigte Lösung des wasserhaltigen Sulfats langsam bis auf Zimmertemperatur erkalten. Eine Salzausscheidung, welche unter normalen Verhältnissen eintreten müsste, da die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber der bei 33° bedeutend geringer ist (vgl. obige Tabelle), findet nicht statt, selbst dann nicht, wenn man das Gefäss bewegt. Bringt man aber in die Lösung einen festen Gegenstand oder einen Glaubersalzkristall, so beginnt sofort die Kristallisation und ist in wenigen Sekunden beendigt.

Erkl. 473. Bei der Reduktion des Natriumsulfats mittels Kohle bildet sich neben dem Monosulfide stets Disulfid, indem der Prozess zum Teil folgenden Verlauf nimmt:

$$7\,Na_2SO_4 + 13\,C = 3\,Na_2S + 2\,Na_2S_2 +$$

Natrium-sulfat | Kohlenstoff (Kohle) | Natrium-monosulfid | Natrium-disulfid

$$2\,Na_2CO_3 + 11\,CO_2$$

Natriumkarbonat | Kohlendioxyd

Temperaturen [1]) und in der Medizin als Abführmittel.

4). Das **saure schwefelsaure Natrium** [2]), halbgesättigte schwefelsaure Natrium, Natriumbisulfat oder Mononatriumsulfat = $NaHSO_4$ entsteht unter anderem

a). durch Erhitzen gleicher Molekule des trocknen Natriumsulfats und konzentrierter Schwefelsäure bis zum ruhigen, bei dunkler Rotglut eintretenden Flusse:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Saures schwefelsaures Natrium}}{2\,NaHSO_4}$$

b). bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Saures Natriumsulfat}}{NaHSO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{HCl}$$

Das Natriumbisulfat [3]) bildet glänzende trikline Kristalle, welche bei 318° schmelzen, das spezifische Gewicht 1,8 besitzen und an der Luft, ohne zu zerfliessen, rasch matt werden. Dasselbe ist nur wenig beständig, indem es schon durch Wasser leicht in Schwefelsäure und neutrales Sulfat zerlegt wird:

$$\underset{\text{Saures schwefelsaures Natrium}}{2\,NaHSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Neutrales schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die gleiche Umsetzung zu neutralem Sulfat und Schwefelsäure findet beim Glühen statt.

5). Das **pyroschwefelsaure Natrium** [4]), gesättigte pyroschwefelsaure Natrium oder Natriumpyrosulfat = $Na_2S_2O_7$ wird am einfachsten erhalten:

a). beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäureanhydrid entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 474.
[2]) „ „ 475.
[3]) „ „ 476.
[4]) „ „ 477 und 478.

Erkl. 474. In einem Gemische von 8 Teilen kristallisiertem Glaubersalz mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure sinkt die Temperatur äusserst rasch von + 10° bis auf — 17°.

Erkl. 475. Zu erwähnen sind ferner die folgenden Doppelsalze:

1). Dreiviertelgesättigtes schwefelsaures Natrium = $Na_2SO_4 + NaHSO_4 + H_2O$

2). Einviertelgesättigtes schwefelsaures Natrium = $NaHSO_4 + H_2SO_4$.

Ersteres entsteht beim Uebergiessen des neutralen Natriumsulfats mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underbrace{2\,(Na_2SO_4 + NaHSO_4 + H_2O)}_{\text{dreiviertelgesättigtes schwefelsaures Natrium}}$$

und bildet schiefe, rhombische Prismen.

Letzteres bildet sich beim Erhitzen von 1 Teil Natriumsulfat mit weniger als 7 Teilen Schwefelsäure und scheidet sich in farblosen, bei 100° schmelzenden Prismen aus.

Erkl. 476. Auch als Hydrat ist das saure schwefelsaure Natrium bekannt. Beim langsamen Verdunstenlassen wässeriger Lösungen von saurem Natriumsulfat scheidet sich die wasserhaltige Verbindung von der Formel $NaHSO_4 + H_2O$ in grossen, farblosen Kristallen aus.

Erkl. 477. Ueber die Pyro- oder Dischwefelsäure vergl. Bd. I Antw. auf Frage 577.

Erkl. 478. Das saure Natronsalz der Pyroschwefelsäure ist nicht bekannt, während die analoge Kaliumverbindung dargestellt und untersucht ist.

$2NaCl$	$+ 3SO_3$	$= Na_2S_2O_7$	$+ SO_2Cl_2$
Chlor-natrium	Schwefel-trioxyd	Natrium-pyrosulfat	Sulfuryl-chlorid

b). beim Glühen von saurem Natriumsulfat:

$2NaHSO_4$	$= Na_2S_2O_7$	$+ H_2O$
Saures schwefel-saures Natrium	Natrium-pyrosulfat	Wasser

6). Das **dithionigsaure**[1], unterschwefligsaure **Natrium**, Natriumthiosulfat oder Natriumhyposulfit $= Na_2S_2O_3$ wird im kleinen[2]) durch Kochen wässeriger Lösungen von Dinatriumsulfit $= Na_2SO_3$ mit Schwefel gemäss der Gleichung:

Na_2SO_3	$+ S$	$= Na_2S_2O_3$
Schwefligsaures Natrium	Schwefel	Natrium-hyposulfit

erhalten.

Es kristallisiert mit 5 Molekulen Kristallwasser in monoklinen Prismen ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$), welche in Wasser sehr leicht löslich sind, in der Luft ein wenig zerfliessen und das spezifische Gewicht 1,7 besitzen. Bei 56° schmilzt es im Kristallwasser, verliert bei weiterem Erhitzen (bis auf 100°) langsam das gesamte Wasser und zerfällt bei 220° in folgendem Sinne:

$4Na_2S_2O_3$	$= 3Na_2SO_4$	$+ Na_2S_5$
Natriumthiosulfat	Natriumsulfat	Natrium-pentasulfid

in neutrales Sulfat und Fünffachschwefelnatrium.

Von den Halogenen wird es sehr leicht zersetzt[3]), von Jod z. B. gemäss der Gleichung:

$2Na_2S_2O_3$	$+ J_2$	$= Na_2S_4O_6$	$+ 2NaJ$
Natrium-hyposulfit	Jod	Tetrathionsaures Natrium	Jod-natrium

unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium und Jodnatrium. Von Chlor wird es im Sinne folgender Gleichung:

$Na_2S_2O_3$	$+ Cl_2$	$+ H_2O$	$= H_2SO_4$	$+ S$	$+ 2NaCl$
Natrium-hyposulfit	Chlor	Wasser	Schwefel-säure	Schwefel	Chlornatrium

[1]) Siehe Erkl. 479.
[2]) „ „ 480.
[3]) „ „ 481.

Erkl. 479. Das Natriumthiosulfat, welches in dem Handel häufig auch „Antichlor“ genannt wird, führt in fremden Sprachen hauptsächlich die folgenden Bezeichnungen: lateinisch = Natrium hyposulfurosum, Natrium subsulfurosum, Natrium thiosulfuricum; englisch = Hyposulfite of soda und französisch = Hyposulfite de soude. — Ueber die Gewinnung des unterschwefligsauren Natriums vgl. auch Bd. I S. 563.

Erkl. 480. Da das unterschwefligsaure Natrium ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) in der Technik vielfache Anwendung findet, so wird dasselbe auch im grossen fabriziert. Als Ausgangsmaterial benutzt man die sog. Sodarückstände, welche reich an Calciumsulfat sind. Letzteres wird nach dem *Mond*schen Verfahren in Calciumthiosulfat oder unterschwefligsaures Calcium = CaS_2O_3 verwandelt, welches seinerseits bei der Behandlung mit Glaubersalz nach der Gleichung:

CaS_2O_3	$+ Na_2SO_4$	$= Na_2S_2O_3$	$+ CaSO_4$
Calcium-thiosulfat	Natrium-sulfat	Natrium-thiosulfat	Calciumsulfat (Gyps)

in unterschwefligsaures Natrium oder Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) übergeführt wird.

Erkl. 481. Das Natriumhyposulfit findet eine äusserst mannigfache Verwendung: Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch Chlor dient es dazu, in mit Chlor gebleichten Gegenständen (z. B. der Papiermasse) den Geruch nach ersterem zu zerstören (daher die Bezeichnung „Antichlor“) resp. überschüssiges Chlor zu beseitigen.

Da es die Haloidverbindungen des Silbers aufzulösen vermag, so ist es einerseits in der Hand der Photographen ein sehr geschätztes Mittel zur Entfernung des nicht veränderten Halogensilbers von den Platten und wird andererseits, namentlich in Californien, zur Extraktion des Chlorsilbers aus gewissen, bergmännisch gewonnenen Silbererzen benutzt.

Von hoher Wichtigkeit ist schliesslich seine Anwendbarkeit in der Massanalyse zur Bestimmung des Jods und allen solchen Substanzen, welche aus Jodverbindungen Jod in Freiheit zu setzen vermögen.

unter Abscheidung von Schwefel in Schwefelsäure und Chlornatrium verwandelt. Ferner vermag es Jod- und Chlorsilber unter Bildung von leicht löslichen Natriumsilberhyposulfiten entsprechend der folgenden Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + AgCl = NaAgS_2O_3 + NaCl$$

Natrium-hyposulfit, Chlor-silber, Natriumsilber-hyposulfit, Chlor-natrium

aufzulösen. Von den Halogenwasserstoffsäuren wird es unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Schwefeldioxyd in das Natriumsalz der entsprechenden Säure übergeführt:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

Natrium-hyposulfit, Chlorwasser-stoffsäure, Chlor-natrium, Schwefel-dioxyd, Schwefel, Wasser

7). Das **dithion-** oder unterschwefelsaure **Natrium**[1]) $= Na_2S_2O_6 + 2H_2O$ wird aus dem leicht rein zu erhaltenden Baryumsalze gewonnen und bildet sehr beständige, prismatische Kristalle vom spezifischen Gewichte 2,189 und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

8). Das **trithionsaure**, niederschwefelsaure oder schwefelunterschwefelsaure **Natrium**[2]) $= Na_2S_3O_6$ entsteht unter anderem durch Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium im Sinne folgender Gleichung:

$$Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_3O_6 + 2NaJ$$

Schwefligsaures Natrium, Natrium-hyposulfit, Jod, Trithionsaures Natrium, Jodnatrium

Das trithionsaure Natrium hat nur wissenschaftliche Bedeutung[3]).

9). Das **tetrathionsaure Natrium**[4]) $=$ $Na_2S_4O_6$ welches aus dithionigsaurem

[1]) Siehe Erkl. 482.
[2]) „ „ 483.
[3]) „ „ 484.
[4]) „ „ 485.

Erkl. 482. Zur Gewinnung des dithionsauren Natriums wird das dithionsaure Baryum $= BaS_2O_6 + 2H_2O$ (vergl. Bd. I Seite 565) mit Natriumsulfat in wässriger Lösung zersetzt. Nach der Gleichung:

$$BaS_2O_6 + Na_2SO_4 = Na_2S_2O_6 + BaSO_4$$

Dithionsaures Baryum, Natrium-sulfat, Dithionsaures Natrium, Baryum-sulfat

entsteht neben unlöslichem Baryumsulfat das leicht lösliche unterschwefelsaure Natrium.

Erkl. 483. Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der Trithionsäure vergl. Bd. I Antw. auf Frage 574.

Erkl. 484. Das trithionsaure und tetrathionsaure Natriumsalz finden keinerlei praktische Verwertung, sondern besitzen nur wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 485. Das tetrathionsaure Natrium ist ein Salz der Tetrathionsäure, welche in Bd. I Seite 567 eingehend besprochen worden ist.

Natrium mittels Jod gemäss der Gleichung:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

Natrium-hyposulfit, Jod, Tetrathionsaures Natrium, Jodnatrium

gebildet und aus solchem Reaktionsgemische durch Zusatz von Alkohol als Hydrat gefällt wird, ist sehr unbeständig; schon bei gelinder Wärme schmilzt es in seinem Kristallwasser, wobei es total unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd in folgendem Sinne:

$$Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + S_2 + SO_2$$

Tetrathionsaures Natrium, Natriumsulfat, Schwefel, Schwefeldioxyd

zersetzt wird.

(Siehe Erkl. 486.)

Erkl. 486. Das Natriumsalz[1]) der Pentathionsäure liess sich wegen der Unbeständigkeit dieser Säure gegen Basen nicht gewinnen.

[1]) Siehe Erkl. 214.

32). Ueber die Natriumsalze der Phosphorsäuren, die Natriumphosphate.

Frage 150. Welche Natriumphosphate sind näher untersucht, was ist über deren Gewinnung und Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von den Natriumsalzen der verschiedenen Phosphorsäuren [1]) sind die folgenden eingehender untersucht:

1). Na_3PO_4 = neutrales oder tertiäres orthophosphorsaures Natrium,
2). Na_2HPO_4 = einfachsaures od. sekundäres orthophosphorsaures Natrium,
3). NaH_2PO_4 = zweifachsaures oder primäres orthophosphorsaures Natrium,
4). $Na_4P_2O_7$ = neutrales pyrophosphorsaures Natrium [2]),
5). $NaPO_3$ = monometaphosphorsaures [3]) Natrium,
6). Na_2HPO_3 = neutrales phosphorigsaures Natrium [4]),
7). NaH_2PO_2 = unterphosphorigsaures Natrium.

a). Das **neutrale**, tertiäre oder normale **orthophosphorsaure Natrium**, Na-

[1]) Siehe Erkl. 487.
[2]) „ „ 488.
[3]) „ „ 489.
[4]) „ „ 490.

Erkl. 487. Im allgemeinen sind die Natriumsalze der Phosphorsäuren schwerer löslich, kristallisieren daher auch leichter als die analogen Kaliumverbindungen und eignen sich besser zu genaueren Untersuchungen. Ueber die Zusammensetzung der verschiedenen Phosphorsäuren vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 703.

Erkl. 488. Ausser dem neutralen pyrophosphorsauren Natrium ($Na_4P_2O_7$) existiert noch das saure Salz = $Na_2H_2P_2O_7$.

Erkl. 489. Ebenfalls sind die Salze der Di-, Tri-, Tetra- und Hexametaphosphorsäure von den Formeln: $Na_2P_2O_6$, $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$ bezw. $Na_6P_6O_{18}$ dargestellt. Dieselben besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 490. Von der Phosphorigsäure ist auch ein saures Salz = $Na_2H_7P_3O_9$ oder $Na_2HPO_3 + 2H_3PO_3$ bekannt.

triumorthophosphat[1] (Na_3PO_4) existiert in wasserfreier und wasserhaltiger Form.

Das wasserfreie Salz wird erhalten:

1). durch Erhitzen gleicher Molekule des einfachsauren Salzes und Natriumhydrat[2]) gemäss der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$$

Einfach saures Natrium-orthophosphat + Natrium-hydrat = Natrium-orthophosphat + Wasser

2). beim Glühen von Natriumpyrophosphat mit Soda, wobei unter Kohlendioxydentwicklung nach der Gleichung:

$$Na_4P_2O_7 + Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + CO_2$$

Natriumpyro-phosphat + Natrium-karbonat = Tertiäres Natrium-orthophosphat + Kohlendioxyd

tertiäres Natriumorthophosphat gebildet wird.

Im wasserfreien Zustande bildet das tertiäre orthophosphorsaure Natrium eine farblose, selbst bei starker Glühhitze nicht schmelzende Masse vom spezifischen Gewichte 2,53.

Das wasserhaltige Salz ($Na_3PO_4 + 12H_2O$) wird erhalten, wenn eine wässerige Lösung des einfachsauren Natriumorthophosphats mit überschüssiger Natronlauge erhitzt und das so entstandene Gemenge verdampft wird:

$$Na_2HPO_4 + NaOH + 11H_2O = \underbrace{Na_3PO_4 + 12H_2O}$$

Einfachsaures Natrium-orthophosphat + Natrium-hydroxyd + Wasser = Krystallisiertes tertiäres Natrium-orthophosphat

Dasselbe kristallisiert in kleinen sechsseitigen, monoklinen, alkalisch schmeckenden Säulen vom spezifischen Gewichte 1,62. In Wasser ist es leicht löslich[3]),

[1]) Siehe Erkl. 491.
[2]) „ „ 492.
[3]) „ „ 493.

Erkl. 491. Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der tertiären, sekundären und primären Phosphate ist im allgemeinen bereits im Bd. I [Antw. auf Frage 706 unter 4).] gesprochen.

Erkl. 492. Wendet man an Stelle des Natriumhydroxyds Natriumkarbonat an, so verläuft die Bildung des tertiären Natriumorthophosphats aus dem einfachsauren orthophosphorsauren Salze im folgenden Sinne:

$$2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Natrium + Natrium-karbonat = Tertiäres Natrium-orthophosphat + Kohlendioxyd + Wasser

Erkl. 493. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nahezu 19 Teile des kristallisierten Natriumorthophosphats ($Na_3PO_4 + 12H_2O$).

Erkl. 494. Zur Unterscheidung der Salze von den drei Orthophosphorsäuren (Na_3PO_4, Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4) dient das salpetersaure Silber, welches man zur Lösung der ersteren hinzusetzt. War dieselbe

vor dem Zusatz:	nach dem Zusatz:
basisch	neutral
neutral	sauer
sauer	sauer

so war in derselben Trinatrium-, Dinatrium- bezw. Mononatriumphosphat zugegen, entsprechend den Gleichungen:

$$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3NaNO_3$$

Na_3PO_4	$3AgNO_3$	Ag_3PO_4	$3NaNO_3$
Trinatriumphosphat (alkalisch)	Silbernitrat	Silberphosphat	Natriumnitrat
		neutral	

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

Na_2HPO_4	$3AgNO_3$	Ag_3PO_4	$2NaNO_3$	HNO_3
Dinatriumphosphat (neutral)	Silbernitrat	Silberphosphat	Natriumnitrat	Salpetersäure
		neutral		sauer

$$NaH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + NaNO_3 + 2HNO_3$$

NaH_2PO_4	$3AgNO_3$	Ag_3PO_4	$NaNO_3$	$2HNO_3$
Mononatriumphosphat (sauer)	Silbernitrat	Silberphosphat	Natriumnitrat	Salpetersäure
		neutral		sauer

Erkl. 495. Das einfachsaure Natriumorthophosphat ist zuerst 1740 von *Haupt* aus Urin dargestellt und als „Sal mirabile perlatum" = Wunderbares Perlsalz, beschrieben. Erst viel später wurde seine Gewinnung aus Phosphorsäure mittels Natriumkarbonats bekannt. *Pearson* empfahl es 1787 als Ersatz für das bedeutend unangenehmer schmeckende Glaubersalz (Na_2SO_4) und Bittersalz ($MgSO_4$).

Erkl. 496. Das sekundäre Natriumorthophosphat führt unter anderem noch die Bezeichnung: Hydriumdinatriumphosphat und Natrium phosphoricum. Im Englischen wird es = Phosphate of soda und im Französischen = Phosphate de soude genannt.

Erkl. 497. Im Grossen wird das einfachsaure Natriumorthophosphat ausschliesslich durch Zersetzen von Knochenasche, welche hauptsächlich aus tertiärem Calciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$) besteht, gewonnen. Letztere wird zunächst mit der nötigen Menge Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$Ca_3P_2O_8 + H_2SO_4 = Ca_2H_2P_2O_8 + CaSO_4$$

$Ca_3P_2O_8$	H_2SO_4	$Ca_2H_2P_2O_8$	$CaSO_4$
Tertiäres Calcium-orthophosphat	Schwefelsäure	Sekundäres Calcium-orthophosphat	Calciumsulfat (Gyps)

in sekundäres Calciumphosphat (Dicalciumphosphat) verwandelt, aus welchem mittels Soda schmilzt unter Wasserverlust bei 77° und zersetzt sich in wässeriger Lösung äusserst schnell, indem es Kohlendioxyd absorbiert und nach der Gleichung:

$$2Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O = 2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3$$

$2Na_3PO_4$	CO_2	H_2O	$2Na_2HPO_4$	Na_2CO_3
Tertiäres Natrium-orthophosphat	Kohlendioxyd	Wasser	Einfachsaures Natriumorthophosphat	Natriumkarbonat

in einfachsaures Natriumorthophosphat verwandelt wird. In fester Form ist das wasserhaltige Salz beständig. Von Säuren, selbst verdünnten, wird es — z. B. bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure — entsprechend der Gleichung:

$$Na_3PO_4 + HCl = Na_2HPO_4 + NaCl$$

Na_3PO_4	HCl	Na_2HPO_4	$NaCl$
Tertiäres Natrium-ortho-phosphat	Chlor-wasser-stoffsäure	Einfachsaures Natriumortho-phosphat	Natrium-chlorid

in das einfachsaure Salz übergeführt. In wässriger Lösung setzt es sich mit salpetersaurem Silber [1]) nach der Gleichung:

$$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3NaNO_3$$

Na_3PO_4	$3AgNO_3$	Ag_3PO_4	$3NaNO_3$
Tertiäres Natrium-orthophosphat	Silbernitrat	Tertiäres Silberphosphat	Natriumnitrat

unter Bildung von salpetersaurem Natrium zu gelbem tertiären Orthosilberphosphat um. Wie alle tertiären Orthophosphate ist es bei Glühhitze beständig.

b). Das **einfachsaure orthophosphorsaure Natrium**, N a t r i u m o r t h o p h o s p h a t oder s e k u n d ä r e N a t r i u m o r t h o p h o s p h a t [2]) (Na_2HPO_4) entsteht [3]) beim Neutralisieren wässeriger Phosphorsäurelösungen mit Natron- oder Sodalösung gemäss den Gleichungen:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

H_3PO_4	$2NaOH$	Na_2HPO_4	$2H_2O$
Orthophosphorsäure	Natriumhydroxyd	Sekundäres Natriumorthophosphat	Wasser

---

[1]) Siehe Erkl. 494.
[2]) „ „ 496 und 500.
[3]) „ „ 497.

in wässeriger Lösung neben schwer löslichem Calciumkarbonat das leicht lösliche Dinatriumphosphat dargestellt wird:

$$Ca_2H_2P_2O_8 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2HPO_4 + 2CaCO_3$$

Sekundäres Calciumphosphat, Natriumkarbonat, Dinatriumorthophosphat, Calciumkarbonat

Erkl. 498. Das Dinatriumphosphat ist in Wasser weniger leicht löslich als das tertiäre Natriumorthophosphat; 100 Teile Wasser lösen bei 15° ca. 6 Teile des einfach sauren Salzes, dagegen 19 Teile des Trinatriumphosphats.

Erkl. 499. Das sekundäre Natriumphosphat, das gewöhnliche phosphorsaure Natrium, das Natrium phosphoricum der Apotheken ist von den phosphorsauren Natriumsalzen das beständigste und findet hauptsächlich in den Laboratorien für analytische Zwecke eine äusserst vielseitige Anwendung. So dient es im allgemeinen zur Abscheidung der Erdmetalle aus ihren neutralen Salzlösungen. Erstere werden durch Dinatriumphosphat in schwerlösliche tertiäre Phosphate übergeführt entsprechend der Gleichung, in welcher $\overset{II}{m}$ ein 2wertiges Erdmetall bezeichnet:

$$2Na_2HPO_4 + 3\overset{II}{m}Cl_2 = \overset{II}{m}_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl$$

Dinatriumphosphat, Erdmetallchlorid, Tertiäres Erdmetallphosphat, Chlornatrium, Chlorwasserstoffsäure

Im Speziellen wird es aber zum Nachweis des Magnesiums in seinen löslichen Verbindungen benutzt. In wässeriger Lösung setzen sich nämlich die Magnesiumsalze mit Dinatriumphosphat nach vorherigem Zusatz von Ammoniak und Salmiak glatt zu schwerlöslichem Magnesiumammoniumorthophosphat $= (MgNH_4PO_4)$ um; gemäss der Gleichung:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Magnesiumsulfat, Dinatriumphosphat, Ammoniumhydroxyd, Magnesiumammoniumphosphat, Natriumsulfat, Wasser

entstehen z. B. aus schwefelsaurem Magnesium und sekundärem Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak (bezw. Salmiak) das unlösliche Magnesiumammoniumphosphat, Natriumsulfat und Wasser.

Erkl. 500. Das sekundäre Natriumorthophosphat ist im Harn der Fleischfresser und in verschiedenen anderen tierischen Flüssigkeiten enthalten.

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

Phosphorsäure (ortho), Natriumkarbonat, Sekundäres Natriumorthophosphat, Kohlendioxyd, Wasser

Beim Eindampfen solcher mit Aetznatron oder Soda neutralisierter wässeriger Orthophosphorsäurelösungen scheidet sich das Hydrat von der Formel: $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ aus, welches in nicht allzulöslichen[1]) schiefen, rhombischen Säulen vom spezifischen Gewichte 1,5 kristallisiert, neutral reagiert, kühlendsalzigen Geschmack besitzt und an der Luft leicht unter Verlust von 5 Molekulen Wasser verwittert. Bei 35° schmilzt es unter bedeutender Volumenvergrösserung in seinem Kristallwasser. Wichtig, weil zur Erkennung dienend, ist sein Verhalten in wässeriger Lösung gegen Silbernitrat, mit welchem es sich im Sinne der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + HNO_3 + 2NaNO_3$$

Sekundäres Natriumorthophosphat, Silbernitrat, Tertiäres Silberorthophosphat, Salpetersäure, Natriumnitrat

zu gelbem, tertiärem Silberorthophosphat, neben welchem Natriumnitrat und freie Salpetersäure entstehen, umsetzt. In den Lösungen der Erdalkali- und Schwermetalle[2]) ruft es ferner schwer lösliche Niederschläge von tertiären Orthophosphaten hervor; z. B. fällt aus Chlorcalciumlösungen auf Zusatz von Dinatriumorthophosphat das unlösliche, tertiäre Calciumorthophosphat aus, dessen Bildung der Gleichung:

$$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl$$

Sekundäres Natriumorthophosphat, Chlorcalcium, Tertiäres Calciumorthophosphat, Chlornatrium, Salzsäure

entspricht. Bei Gegenwart von Ammoniak scheidet es aus Magnesiumsalz-

[1]) Siehe Erkl. 498.
[2]) „ „ 499.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

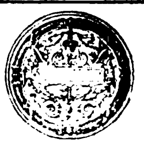
V. 22364

887. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 886. — Seite 161—176.

HARVARD COLLEGE
MAY 7 1891
LIBRARY.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen** Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von
Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 886. — Seite 161—176.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar **in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann **verständlich sein kann**, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln **angeordnet** — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der **eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben)** des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich **aber** auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine** Zeit erübrigt werden **kann, hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten **eine** vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende **Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. **Wichtige und praktische Aufgaben** werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — **Wünsche, Fragen etc.**, welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer, Frankfurt a. M.** Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

lösungen das Magnesium vollständig aus in Form von schwerlöslichem Magnesiumammoniumorthophosphat gemäss der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + MgSO_4 + NH_4OH =$$

Sekundäres Natrium-orthophosphat — Magnesiumsulfat — Ammoniumhydroxyd

$$MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Magnesiumammoniumphosphat — Natriumsulfat — Wasser

Beim Glühen (gegen ca. 300°) verwandelt es sich unter Wasserverlust in pyrophosphorsaures Natrium, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Sekundäres Natrium-orthophosphat — Natrium-pyrophosphat — Wasser

verläuft.

c). Das **zweifachsaure** oder primäre **Natriumorthophosphat** [1]) = $NaH_2PO_4 + H_2O$ entsteht:

1). Auf Zusatz von wässeriger Phosphorsäurelösung zu der erforderlichen Menge Sodalösung:

$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 = 2NaH_2PO_4 +$$

Phosphorsäure (ortho) — Natriumkarbonat — Primäres Natrium-orthophosphat

$$CO_2 + H_2O$$

Kohlendioxyd — Wasser

2). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine wässerige Lösung des sekundären Natriumorthophosphats entsprechend der Gleichung:

$$2Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O =$$

Sekundäres Natrium-orthophosphat — Kohlendioxyd — Wasser

$$2NaH_2PO_4 + Na_2CO_3$$

Primäres Natrium-orthophosphat — Natriumkarbonat

Es kristallisiert in rhombischen Säulen vom spezifischen Gewichte 2,04 und besitzt stark saure Reaktion. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser und geht gegen 200° in Dinatriumpyrophosphat nach der folgenden Gleichung über:

[1]) Siehe Erkl. 501.

Erkl. 501. Für das primäre Natriumorthophosphat (NaH_2PO_4) ist noch die Bezeichnung „Dihydriumnatriumphosphat" gebräuchlich.

Erkl. 502. Ueber die Eigenschaften der Pyrophosphorsäuren, speziell über ihre Fähigkeit, zwei Reihen von Salzen (neutrale und saure) zu bilden vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 707, sowie Erkl. 1873.

Erkl. 502a. Das in der Medizin und Technik angewandte neutrale pyrophosphorsaure Natrium wird latein. = Natrium pyrophosphoricum, engl. = Pyrophosphate of soda und französ. = Pyrophosphate de soude genannt.

Erkl. 503. Das saure Natriumpyrophosphat ($Na_2H_2P_2O_7$) wird durch Erhitzen von zweifach saurem Natriumorthophosphat auf 200° erhalten, wobei letzteres Wasser verliert und nach der Gleichung:

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

Primäres Natrium-orthophosphat — Saures Natrium-pyrophosphat — Wasser

in saures Pyrophosphat übergeht. Es kristallisiert mit 6 Molekulen Wasser in flachen, hexagonalen Prismen ($Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$), welche in Lösung saure Reaktion besitzen und selbst durch anhaltendes Kochen nicht verändert werden. Bei 220° verwandelt es sich unter Wasserverlust nach der Gleichung:

$$2Na_2H_2P_2O_7 = Na_4H_2P_4O_{13} + H_2O$$

Saures Natrium-pyrophosphat — Tetraphosphorsaures Natrium — Wasser

in tetraphosphorsaures Natrium.

Erkl. 504. Das Natriummetaphosphat entsteht unter anderem auch beim Erhitzen von Mononatriumammoniumorthophosphat ($NaNH_4HPO_4$), welches sich gemäss der Gleichung:

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$$

Mononatriumammoniumorthophosphat (Phosphorsalz) — Natrium-metaphosphat — Wasser — Ammoniak

unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak in metaphosphorsaures Natrium verwandelt. In obigem Natriumammoniumphosphat, dem käuflichen „Phosphorsalz", ist daher ein bequemes Mittel zur Erzeugung beliebiger Mengen von metaphosphorsaurem Natrium gegeben, welches wegen seiner Fähigkeit, in der Hitze bestimmte Metalloxyde unter Bildung neutraler, charakteristisch gefärbter Orthophosphate aufzulösen, in der analytischen Chemie auf genanntem Wege in Form der sog. Phosphorsalzperlen sehr häufig dargestellt wird und die Erkennung gewisser Metalle auf rasche Weise ermöglicht.

Durch Erhitzen geringer Spuren des grünen Chromoxyds z. B. mit Natriummetaphosphat entsteht nach der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + 3NaPO_3 = Na_3Cr_2(PO_4)_3$$

Chromoxyd — Natriummetaphosphat — Natriumchromorthophosphat

das in der Hitze gelbrote, beim Erkalten grüne Natriumchromorthophosphat.

Erkl. 505. Das dimetaphosphorsaure Natrium ($Na_2P_2O_6$) lässt sich, wie das analoge Kaliumsalz, aus dimetaphosphorsaurem Kupfer gewinnen. Wird dieses Salz nämlich mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

Primäres Natrium-orthophosphat — Dinatrium-pyrophosphat — Wasser

Von salpetersaurem Silber wird es gemäss der Gleichung:

$$NaH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 +$$

Primäres Natrium-orthophosphat — Silbernitrat — Tertiäres Silber-orthophosphat

$$NaNO_3 + 2HNO_3$$

Natriumnitrat — Salpetersäure

ebenfalls, wie die beiden vorhergenannten Salze, in das gelbgefärbte tertiäre Silberorthophosphat verwandelt, neben welchem salpetersaures Natrium und Salpetersäure gebildet werden.

d). Das **neutrale,** gesättigte **Natriumpyrophosphat** oder pyrophosphorsaure Natrium[1]) = $Na_4P_2O_7$ wird durch Glühen von gewöhnlichem Dinatriumphosphat erhalten:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Sekundäres Natrium-orthophosphat — Natrium-pyrophosphat — Wasser

Es bildet eine weisse, alkalisch reagierende, bei Glühhitze schmelzende Masse, welche sich beim Umkristallisieren aus Wasser in das Hydrat $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ verwandelt. Letzteres kristallisiert in monoklinen, luftbeständigen, in Wasser schwer löslichen Säulen vom spezifischen Gewichte 1,8. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Kristallwasser. In wässriger Lösung setzt es sich mit Silbernitrat zu weissem, neutralen Silberpyrophosphat um:

$$Na_4P_2O_7 + 4AgNO_3 = Ag_4P_2O_7 +$$

Natrium-pyrophosphat — Silbernitrat — Silber-pyrophosphat

$$4NaNO_3$$

Natriumnitrat

e). Von den Metaphosphaten[2]) ist nur das **monometaphosphorsaure Natrium** = $NaPO_3$ eingehender untersucht. Dasselbe bildet sich stets beim Eindampfen und Erhitzen von Natronlauge, Natriumsalzen

[1]) Siehe die Erkl. 502, 502a und 503.
[2]) „ „ „ 504, 505 und 506.

von Natriummonosulfid bei ca. 100° behandelt, so verwandelt es sich im Sinne folgender Gleichung:

$$CuP_2O_6 + Na_2S = Na_2P_2O_6 + CuS$$

Dimetaphosphorsaures Kupfer — Natriummonosulfid — Dimetaphosphorsaures Natrium — Kupfersulfid (Schwefelkupfer)

in dimetaphosphorsaures Natrium. Dasselbe fällt auf Zusatz von Alkohol aus seinen wässerigen Lösungen als aus Nadeln bestehendes Pulver aus von folgender Zusammensetzung: $Na_2P_2O_6 + 2H_2O$. Bei 100° verliert es sein Wasser, beim Glühen schmilzt es und nach dem Erkalten erstarrt es zu hexametaphosphorsaurem Natrium ($Na_6P_6O_{18}$).

Erkl. 506. Das tri-, tetra- und hexametaphosphorsaure Natrium haben nur wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 507. Nach dem in der Antw. auf Frage 703 Bd. I Seite 681 Gesagten besitzt die Phosphorigsäure folgende Formel:

$$O{=}P\begin{matrix}-H\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

und vermag daher zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, zu liefern.

Erkl. 508. Ausser dem neutralen phosphorigsauren Natrium existiert noch das saure Natriumphosphit von der Formel: $Na_2H_7P_3O_9 = Na_2HPO_3 + 2H_3PO_3$. Dieses entsteht, wenn Phosphorigsäure nur zu einem Drittel mit Soda neutralisiert wird, entsprechend der Gleichung:

$$3H_3PO_3 + Na_2CO_3 = Na_2H_7P_3O_9 + CO_2 + H_2O$$

Phosphorigsäure — Natriumkarbonat — Saures phosphorigsaures Natrium — Kohlendioxyd — Wasser

Beim Eindunsten solcher Lösungen im Vakuum hinterbleibt es als eine aus glänzenden, wenig beständigen, an der Luft äusserst rasch zerfliessenden Prismen bestehende Masse.

Erkl. 509a. Das Natriumhypophosphit, welches latein. = Natrium hypophosphorosum, engl. = Hypophosphite of soda und franz. = Hypophosphite de soude heisst, wird in neuerer Zeit neben den Kalk- und Eisensalzen der unterphosphorigen Säure vielfach in der Medizin gegen Lungenleiden etc. angewandt.

flüchtiger Säuren oder Natriumphosphaten mit überschüssiger, konzentrierter Phosphorsäurelösung. So lässt es sich z. B. erhalten, wenn man 2 Teile Natriumnitrat mit 1 Teil sirupöser Phosphorsäure auf ca. 310° erhitzt. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:

$$NaNO_3 + H_3PO_4 = NaPO_3 + NO_3H + H_2O$$

Natriumnitrat — Orthophosphorsäure — Natriummonometaphosphat — Salpetersäure — Wasser

Ausserdem entsteht es beim Erhitzen von Dinatriumpyrophosphat auf 240° entsprechend der Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 = 2NaPO_3 + H_2O$$

Dinatriumpyrophosphat — Natriummonometaphosphat — Wasser

Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, welches bei Glühhitze in hexametaphosphorsaures Salz übergeht:

$$6NaPO_3 = Na_6P_6O_{18}$$

Natriummonometaphosphat — Natriumhexametaphosphat

f). Das **neutrale** oder gesättigte **phosphorigsaure Natrium** oder neutrale Natriumphosphit [1]) = $Na_2HPO_3 + 5H_2O$) wird durch Neutralisieren von Phosphorigsäure mit Sodalösung erhalten:

$$2H_3PO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2HPO_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Phosphorige Säure — Natriumkarbonat — Phosphorigsaures Natrium — Kohlendioxyd — Wasser

und bildet lange, glänzende, wasserhaltige Kristalle von der Zusammensetzung: $Na_2HPO_3 + 5H_2O$. Bei 200 bis 220° schmilzt dasselbe, wobei es zum Teil in Phosphorwasserstoff, zum Teil in phosphorsaures Natrium übergeht.

g). Das **unterphosphorigsaure Natrium** [2]) oder Natriumhypophosphit = $NaH_2PO_2 + H_2O$ entsteht neben Phosphorwasserstoff beim Kochen einer alko-

[1]) Siehe Erkl. 507 und 508.
[2]) „ „ 509a.

Erkl. 509b.

$$5NaH_2PO_2 = 2PH_3 + 2H_2 + Na_4P_2O_7 + NaPO_3$$

Unterphosphorigsaures Natrium, Phosphorwasserstoff, Wasserstoff, Neutrales pyrophosphorsaures Natrium, Metaphosphorsaures Natrium

Erkl. 509c. Von den Salzen der Unterphosphorsäure sei das Natriumsalz $= Na_4P_2O_6 + 10H_2O$ erwähnt, welches beim Neutralisieren von Unterphosphorsäure mittels Sodalösung in glänzenden, monoklinen Kristallen erhalten wird. Dieses Salz hat nur untergeordnete Bedeutung.

holischen Aetznatronlösung mit Phosphor im Sinne folgender Gleichung:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

Phosphor, Natriumhydroxyd, Wasser, Unterphosphorigsaures Natrium, Phosphorwasserstoff

Es bildet zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Schüppchen, schmeckt schwach ätzend, salzig und zersetzt [1]) sich beim Erhitzen [2]).

[1]) Siehe Erkl. 509b. [2]) Siehe Erkl. 509c.

33). Ueber die arsen- und arsenigsauren Natriumsalze, die Natriumarsenate und -arsenite.

Frage 151. Was ist über die Gewinnung und die Eigenschaften der arsensauren Natriumsalze zu erwähnen?

Antwort. Von der Orthoarsensäure [1]) (H_3AsO_4) sind die drei Salze:

Na_3AsO_4 = basisches oder tertiäres
Na_2HAsO_4 = neutrales oder sekundäres
NaH_2AsO_4 = saures oder primäres
} orthoarsensaures Natrium oder Orthoarsenat,

von der Pyroarsensäure ($H_4As_2O_7$) die zwei Salze:

$Na_4As_2O_7$ = gesättigt pyroarsensaures
$Na_2H_2As_2O_7$ = saures pyroarsensaures
} Natrium

und von der (hypothetischen Arsenigsäure, der sog. Metaarsenigsäure ($HAsO_2$) das Salz:

$NaAsO_2$ = neutrales metaarsenigsaures Natrium

dargestellt [2]).

a). Das **gesättigte** oder tertiäre **arsensaure Natrium** [3]) $= Na_3AsO_4$ entsteht

1). beim Schmelzen von Arsensäure mit überschüssiger Soda, entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 510 und 511.
[2]) „ Bd. I Seite 712.
[3]) „ Erkl. 512.

Erkl. 510. Die arsensauren Natriumsalze sind den phosphorsauren Natriumsalzen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften ähnlich.

Erkl. 511. Die Salze der Arsensäure sind giftig, freilich nicht in so hohem Grade als das Arsentrioxyd und die demselben entsprechenden Salze.

Erkl. 512. Das tertiäre Natriumarsenat wird auch neutrales, arsensaures Natrium genannt, obgleich es nicht neutral, sondern alkalisch reagiert.

$$2H_3AsO_4 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 3H_2O + 3CO_2$$

Orthoarsensäure, Natriumkarbonat, Tertiäres Orthoarsenat, Wasser, Kohlendioxyd

2). auf Zusatz von Aetznatron zu einer wässerigen Lösung von Arsensäure:

$$H_3AsO_4 + 3NaOH = Na_3AsO_4 + 3H_2O$$

Orthoarsensäure, Natriumhydrat, Tertiäres Natriumarsenat, Wasser

Erkl. 513. 100 Teile Wasser von 15° lösen etwa 29 Teile des wasserhaltigen tertiären Natriumarsenats ($Na_3AsO_4 + 12H_2O$).

Dasselbe kristallisiert aus Wasser als Hydrat von der Formel $Na_3AsO_4 + 12H_2O$ in luftbeständigen Kristallen, welche alkalisch reagieren, bei 76° schmelzen, in Wasser leicht löslich[1]) sind und das spezifische Gewicht 1,762 besitzen. Wie alle löslichen Orthoarsensäuresalze, wird es von Silbernitrat gemäss der Gleichung:

$$Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3$$

Tertiäres Natriumorthoarsenat, Silbernitrat, Tertiäres Silberarsenat, Natriumnitrat

Erkl. 514. In den Laboratorien wird jederzeit eine Mischung von Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak als sog. Magnesiamixtur vorrätig gehalten und zum Nachweis von Arsenverbindungen auf nassem Wege benutzt.

in rotbraunes Silberarsenat, ferner durch eine Mischung von Magnesiumsulfat- und Ammoniumchloridlösung[2]) (mit Ammoniumhydroxyd) nach folgender Gleichung:

$$Na_3AsO_4 + MgSO_4 + NH_4Cl = MgNH_4AsO_4 + Na_2SO_4 + NaCl$$

Tertiäres Natriumarsenat, Magnesiumsulfat, Chlorammonium, Magnesiumammoniumorthoarsenat, Natriumsulfat, Natriumchlorid

in weisses, sehr schwer lösliches Magnesiumorthoarsenat übergeführt.

Erkl. 515. Das sekundäre Natriumarsenat wird unter anderem noch „einfachsaures Natriumarsenat" genannt; es ist aber zu beachten, dass dieses Salz, ähnlich dem Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) neutral reagiert.

b). Das **sekundäre Natriumarsenat** oder Dinatriumorthoarsenat[3]) = Na_2HAsO_4 wird gewonnen, wenn Natriumkarbonat so lange einer heissen Arsensäurelösung hinzugesetzt wird, als Kohlendioxydentwickelung stattfindet. Die Umsetzung nimmt dann folgenden Verlauf:

[1]) Siehe Erkl. 513.
[2]) „ „ 514.
[3]) „ „ 515.

$$H_3AsO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HAsO_4 + H_2O + CO_2$$

H_3AsO_4	Na_2CO_3	Na_2HAsO_4	H_2O	CO_2
Orthoarsensäure	Natriumkarbonat	Sekundäres Natriumorthoarsenat	Wasser	Kohlendioxyd

Dasselbe scheidet sich beim Eindunstenlassen einer so gewonnenen Lösung je nach der herrschenden Temperatur mit grösserem oder geringerem Wassergehalte aus; unterhalb 18° entsteht das an der Luft leicht verwitternde Hydrat von der Formel $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, oberhalb dieser Temperatur scheidet sich das luftbeständige Salz: $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$ aus, deren spezifische Gewichte 1,67 bezw. 1,87 betragen. Das mit 5 Molekulen Wasser kristallisierende Salz schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser und verliert dasselbe erst bei 200°. Bei stärkerem Erhitzen geht es in gesättigtes Natriumpyroarsenat über.

c). Das **primäre Natriumarsenat** = NaH_2AsO_4 wird auf Zusatz von soviel Sodalösung zu einer Orthoarsensäurelösung erhalten, als nachfolgender Gleichung entspricht:

$$2H_3AsO_4 + Na_2CO_3 = 2NaH_2AsO_4 + H_2O + CO_2$$

$2H_3AsO_4$	Na_2CO_3	$2NaH_2AsO_4$	H_2O	CO_2
Orthoarsensäure	Natriumkarbonat	Primäres Natriumorthoarsenat	Wasser	Kohlendioxyd

Dieses Salz kristallisiert aus seinen wässerigen Lösungen mit 2 Molekulen Wasser ($NaH_2AsO_4 + 2H_2O$), besitzt das spezifische Gewicht 2,535 und ist in Wasser sehr leicht löslich. Es zeigt die gleichen Eigenschaften, wie das entsprechende Kaliumsalz, und verwandelt sich, wie dieses, beim Erhitzen auf etwa 180° unter Wasserverlust in sekundäres pyroarsensaures Natrium entsprechend der Gleichung:

$$2NaH_2AsO_4 = Na_2H_2As_2O_7 + H_2O$$

$2NaH_2AsO_4$	$Na_2H_2As_2O_7$	H_2O
Primäres Natriumorthoarsenat	Sekundäres Natriumpyroarsenat	Wasser

Die Natriumsalze [1]) der Arsensäuren finden nur äusserst beschränkte Anwendung ausschliesslich in der Färberei [2]).

[1]) Siehe Erkl. 516. [2]) Siehe Erkl. 517.

Erkl. 516. Die Natriumsalze der Pyroarsensäure und Metaarsenigsäure sind nur wenig untersucht. Das gesättigte pyroarsensaure Natrium ($Na_4As_2O_7$) wird durch starkes Erhitzen von sekundärem Natriumarsenat gemäss der Gleichung:

$$2Na_2HAsO_4 = Na_4As_2O_7 + H_2O$$

$2Na_2HAsO_4$	$Na_4As_2O_7$	H_2O
Sekundäres Natriumarsenat	Natriumpyroarsenat	Wasser

dargestellt und das sekundäre pyroarsensaure Natrium ($Na_2H_2As_2O_7$) bildet sich stets beim schwachen Erhitzen des primären Natriumarsenats nach folgender Gleichung:

$$2NaH_2AsO_4 = Na_2H_2As_2O_7 + H_2O$$

$2NaH_2AsO_4$	$Na_2H_2As_2O_7$	H_2O
Primäres Natriumarsenat	Sekundäres Natriumpyroarsenat	Wasser

Diese Salze der Pyroarsensäure sind in reiner Form nicht erhalten worden, weil sie gegen Wasser sehr unbeständig sind und meist in die entsprechenden Orthoarsensäuresalze zurückverwandelt werden.

Schliesslich ist noch aus dem sekundären Natriumpyroarsenat durch schwaches Glühen das metaarsenigsaure Natrium ($NaAsO_2$) dargestellt, welches nach folgender Gleichung entsteht:

$$Na_2H_2As_2O_7 = 2NaAsO_3 + H_2O$$

$Na_2H_2As_2O_7$	$2NaAsO_3$	H_2O
Sekundäres Natriumpyroarsenat	Natriummetaarsenit	Wasser

Erkl. 517. Von den arsensauren Natriumsalzen findet nur das sekundäre Salz (Na_2HAsO_4) praktische Verwendung, und zwar dient es in einigen Ländern als Fixiermittel für Beizen in der Kattundruckerei (für Deutschland ist der Gebrauch dieses Salzes untersagt).

34). Ueber die Natriumsalze der Antimonsäuren.

Frage 152. Was ist von den antimonsauren Natriumsalzen hervorzuheben?

Antwort. Von den antimonsauren Natriumsalzen ist bis jetzt nur[1]) das saure pyroantimonsaure Natrium von der Zusammensetzung $= Na_2H_2Sb_2O_7$ eingehender untersucht. Dasselbe entsteht, wenn Lösungen von Natriumsalzen mit solchen von Kaliumpyroantimoniat[2]) vermischt werden; z. B. scheidet letztere Verbindung aus Natriumsulfatlösungen das gesamte Natrium als pyroantimonsaures Natrium im Sinne folgender Gleichung aus:

$$\underset{\text{Saures pyroantimonsaures Kalium}}{K_2H_2Sb_2O_7} + \underset{\text{Natriumsulfat (Glaubersalz)}}{Na_2SO_4} = \underset{\text{Saures pyroantimonsaures Natrium}}{Na_2H_2Sb_2O_7} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4}$$

Dasselbe kristallisiert mit sechs Molekulen Wasser ($Na_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$), wird bei 200° erst völlig wasserfrei und ist selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich[3]).

[1]) Siehe Erkl. 518.
[2]) „ „ 519.
[3]) „ „ 520.

Erkl. 518. Natriumsalze der Metaantimonsäure ($HSbO_3$) sind mit Gewissheit nicht bekannt; auch das neutrale pyroantimonsaure Natrium ist bis jetzt noch nicht sicher erhalten.

Erkl. 519. Ueber die Anwendung des Kaliumpyroantimoniats als Reagens auf Natriumverbindungen vgl. Erkl. 238.

Erkl. 520. 100 Teile Wasser lösen bei 100° nur $^2/_7$ Teile des sauren pyroantimonsauren Natriums.

35). Ueber die borsauren Natriumsalze, die Natriumborate.

Frage 153. Was ist von den borsauren Natriumsalzen anzuführen?

Antwort. Von Natriumsalzen der verschiedenen Borsäuren ist nur das tetraborsaure oder pyroborsaure Natrium ($Na_2B_4O_7$) sowie das metaborsaure Natrium ($NaBO_2$) eingehender untersucht.

Das **pyroborsaure Natrium**, Natriumpyroborat oder der Borax[1]) ($Na_2B_4O_7$) entsteht beim Vermischen von heisser, wässeriger Sodalösung mit der erforderlichen Menge Borsäure[2]) gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 521.
[2]) „ „ 522.

Erkl. 521. Der Borax findet sich natürlich in einigen Seen Kaliforniens, Persiens, Thibets u. s. w. Als krustenförmige Masse unter den Namen: „Tinkal, Tinkana, Swaga, Pounxa“ wurde dieser natürliche Borax früher von Indien hauptsächlich in grossen Mengen exportiert und bildete lange Zeit hindurch das alleinige Material zur Darstellung von reinem sog. raffiniertem Borax. Das Reinigen (Raffinieren) geschah vorwiegend in Venedig, von wo derselbe alsdann unter der Bezeichnung: „Venetianischer Borax“ oder „Borax veneta“ weiter importiert wurde. Jetzt wird fast der gesamte Borax aus der toskanischen Borsäure auf sehr einfachem und daher äusserst billigem Wege dargestellt. —

Von fremden Namen des pyroborsauren Natriums sind noch zu erwähnen: latein. = Natrium biboracicum, Boras sodicum; engl. = Biborate of soda; französ. = Biborate de soude, Chrysocolle, Bauracon, Sel de Perse; dänisch, holländ. und schwed. = Borax; arabisch = Baurach; chinesisch = Pin-cha; spanisch = Borraj, Anticar; indisch = Sohaga; italien. = Borace minerale; persisch = Tunkar; russisch = Bornokislie natr; im Sanskrit = Tunkana; im Tamil = Vengarum; türkisch = Ténékiar.

Erkl. 522. Zur technischen Gewinnung von Borax aus Borsäure (H_3BO_3) wird kristallisierte oder kalzinierte Soda in grossen, eisernen, mit Deckeln verschliessbaren Kesseln unter gleichzeitigem Einblasen von Wasserdampf aufgelöst und in die so erhaltene Lösung, welche fortdauernd bei einer Temperatur von 100° erhalten wird, rohe, etwa 76%ige Borsäure durch ein weites, in die Flüssigkeit eintauchendes Rohr eingetragen und zwar in kleinen Quantitäten, um ein Uebersteigen infolge des entweichenden Kohlendioxyds zu vermeiden. Letzteres, dem wegen des Ammoniakgehalts der rohen Borsäure sehr viel Ammonkarbonat beigemengt ist, wird durch besondere, mit Schwefelsäure gefüllte Behälter geleitet, in welchem das Ammoniak unter Bildung von Ammonsulfat absorbiert wird. Die nach dem Eintragen der erforderlichen Menge Borsäure entstehende Flüssigkeit wird etwa zwölf Stunden stehen gelassen und darauf die klare Lösung in Kristallisiergefässe überführt, in denen nach drei bis vier Tagen der Borax fast vollständig in Form grosser Kristalle sich ausscheidet. Diese liefern nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas Soda) den reinen, prismatischen Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$). — Geschichtliches über den Borax, namentlich über die Entdeckung seiner Zusammensetzung vergl. Bd. I, Erkl. 2068.

Erkl. 523. Im Lateinischen heisst der gebrannte oder calcinierte Borax = Borax usta (von ustus = gebrannt, also gebrannter Borax); im Englischen = Skuming borax und im Französischen = Borax spongieux.

Erkl. 524. Zur Darstellung von Boraxperlen schmilzt man calcinierten Borax mittels eines Lötrohrs in dem Oehr eines Platindrahts zu einem klaren Glasflusse und bringt in diesen eine winzige Spur des zu untersuchenden Oxyds, Salzes oder Metalls, falls diese beim Erhitzen Oxyde geben, und schmilzt von neuem. Die jetzt auftretende Färbung lässt das Vorhandensein bestimmter Metalle mehr oder weniger scharf erkennen. So geben z. B. Cobaltverbindungen ein blaues, Chromverbindungen ein grünes Glas.

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{4H_3BO_3} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Natriumpyroborat}}{Na_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

oder durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit der entsprechenden Sodamenge, wobei im Sinne der letzten Gleichung ebenfalls das pyroborsaure Natrium erhalten wird.

Der gewöhnliche Borax kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Molekulen Kristallwasser ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$) in grossen monoklinen Prismen (sog. prismatischer Borax). Derselbe ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol unlöslich und besitzt das spezifische Gewicht 1,71. In wässeriger Lösung reagiert er schwach alkalisch.

Ausser dem prismatischen Borax existiert noch der sog. **oktaedrische Borax** (nach älterer Bezeichnung), welcher sich aus gesättigten Boraxlösungen, die auf etwa 70° erwärmt sind, abscheidet. Derselbe enthält nur fünf Molekule Wasser ($Na_2B_4O_7 + 5H_2O$) und kristallisiert nicht in Oktaedern, wie man früher angenommen hat, sondern in harten Rhomboedern, die beim Liegen an der Luft trübe werden und langsam in die prismatische Modifikation übergehen. Im übrigen zeigt er die gleichen Eigenschaften, wie der prismatische.

Beide Salze blähen sich beim Erhitzen stark auf, indem sie ihr Wasser verlieren und in eine poröse (wasserfreie), weisse Masse, den sog. gebrannten oder calcinierten Borax [1]), übergehen, welcher, stärker erhitzt, bei ca. 560° zu einer durchsichtigen Masse schmilzt. In dieser glasartigen Form besitzt der Borax die Eigenschaft, beim Schmelzen zahlreiche Metalloxyde aufzulösen unter Bildung charakteristisch gefärbter Gläser oder Perlen [2]) (Boraxperlen), worauf seine Anwendbarkeit in der analytischen Chemie sowie zur Darstellung bestimmter Schmelzfarben beruht [3]).

---

1) Siehe Erkl. 523.
2) „ „ 524.
3) „ „ 525.

In wässeriger Boraxlösung erzeugt Chlorbaryum einen weissen Niederschlag von Baryumpyroborat gemäss der Gleichung:

$$Na_2B_4O_7 + BaCl_2 = BaB_4O_7 + 2NaCl$$

Natrium-pyroborat (Borax)	Baryum-chlorid	Baryum-pyroborat	Chlor-natrium

Von Säuren wird der Borax beim Eindampfen seiner Lösung völlig zersetzt; z. B. entsteht bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure nach der folgenden Gleichung:

Erkl. 525. Für den schnellen Nachweis der Borate eignen sich folgende Methoden am besten: Man übergiesst das betreffende zu prüfende Salz mit konzentrierter Schwefelsäure und fügt Alkohol hinzu; brennt letzterer mit grüner Flamme, so ist ein borsaures Salz vorhanden. Oder man säuert die zu untersuchende Lösung mit Salzsäure schwach an und taucht in dieselbe einen Kurkumapapierstreifen; ist ein borsaures Salz zugegen, so nimmt der Papierstreifen beim langsamen Trocknen braune Farbe an.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl = 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

Natriumpyro-borat (Borax)	Chlorwasser-stoffsäure	Orthobor-säure	Chlornatrium

neben Orthoborsäure Natriumchlorid, die beim völligen Eindampfen im Rückstande enthalten sind.

Das **neutrale metaborsaure Natrium** [1] ($NaBO_2$) entsteht [2], wenn Borax mit Soda zu gleichen Molekulen zusammengeschmolzen wird:

Erkl. 526. Ueber die Eigenschaften der Metaborsäure (Borylhydrat) vergl. Bd I, Antw. auf Frage 815, Seite 773.

$$Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3 = 4NaBO_2 + CO_2$$

Natrium-pyroborat	Natrium-karbonat	Natrium-metaborat	Kohlendioxyd

Erkl. 527. Wie in Bd. I, Erkl. 2109 angegeben ist, bildet sich metaborsaures Natrium auch beim Eindampfen einer Lösung von Orthoborsäure mit Alkalihydroxyd nach folgender Gleichung:

$$H_3BO_3 + NaOH = NaBO_2 + 2H_2O$$

Orthoborsäure	Natrium-hydroxyd	Metaborsaures Natrium	Wasser

Aus einer Auflösung dieser Schmelze in Wasser scheidet sich das neutrale metaborsaure Natrium ($NaBO_2$) als wasserhaltiges Salz von der Formel $NaBO_2 + 4H_2O$ in säulenförmigen Kristallen aus, welche beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzen und bei höherer Temperatur einen schaumigen Rückstand hinterlassen. In Lösung sowie in trocknem Zustande nimmt dieses Salz äusserst leicht aus der Luft Kohlendioxyd auf, wobei es langsam im Sinne folgender Gleichung:

Erkl. 528. Die Metaborate haben keinerlei praktische Bedeutung.

$$4NaBO_2 + CO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3$$

Natrium-metaborat	Kohlen-dioxyd	Natrium-pyroborat	Natrium-karbonat

in pyroborsaures Natrium (Borax) übergeht, neben welchem Natriumkarbonat sich bildet.

[1] Siehe Erkl. 526.
[2] „ „ 527 und 528.

Frage 154. Welche Anwendung findet der Borax?

Antwort. Der Borax findet eine sehr vielseitige Anwendung. Ausser in der analytischen Chemie zum qualitativen Nachweis gewisser Metalle, dient derselbe hauptsächlich zum Löten [1]) schwer schmelzbarer Metallstücke, namentlich für Gold, Silber, Eisen und Kupfer, ferner als Flussmittel in der Metallurgie [2]), zur Bereitung von Glasflüssen, von Schmelzfarben in der Porzellan- und Glasmalerei. Im Haushalte benutzt man ihn zum Steifen und Glänzendmachen der Wäsche und bisweilen zum Konservieren, besonders von Milch.

Als Arzneimittel wird der Borax zur Zeit nicht mehr häufig verwandt.

[1]) Siehe Erkl. 529.
[2]) „ „ 530.

Erkl. 529. Das Löten metallener, z. B. kupferner Gegenstände findet in folgender Weise statt: Man reibt das gefeilte Lot mit Borax und Wasser zu einem Brei, bringt denselben zwischen die zu lötenden Metallstücke, welche dann fest zusammengepresst und mittels Kohlenfeuers an der Lötstelle so stark erhitzt werden, dass das Lot schmilzt und mit den blanken Metallteilen beiderseits sich vereinigt, was hauptsächlich dadurch ermöglicht ist, dass der Borax die beim Erhitzen entstehenden Oxyde löst und so die zu lötenden Metallflächen blank bleiben.

Erkl. 530. Bei der hüttenmännischen Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen wirkt der Borax insofern, als er mit den nicht reduzierbaren Oxyden, mit der Gangart, zu einer glasigen Silikatschlacke zusammenschmilzt und auf diese Weise einerseits die Vereinigung des reduzierten Metalls zu einem Regulus beschleunigt, andererseits das reduzierte Metall vor dem Luftzutritt, d. h. vor Oxydation durch die glasige Boraxschlacke geschützt wird.

36). Ueber die kieselsauren Natriumsalze, die Natriumsilikate.

Frage 155. Wie werden die Natriumsilikate dargestellt, welche Eigenschaften besitzen und welche Verwendung finden dieselben?

Antwort. Von den in verschiedenen Mineralien (Feldspat, Glimmer u. s. w.) vorkommenden kieselsauren Natriumsalzen [1]) sind bis jetzt nur die folgenden zwei näher untersucht:

1). Na_2SiO_3 = Natriummetasilikat,
2). $Na_2Si_4O_9$ = Natriumtetrasilikat.

1). Das **Natriummetasilikat** (Na_2SiO_3) wird erhalten:

a). in wasserfreier Form durch Zusammenschmelzen gleicher Molekule Siliciumdioxyd und Soda bei hoher Temperatur gemäss der Gleichung:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Siliciumdioxyd, Natriumkarbonat, Natriummetasilikat, Kohlendioxyd

b). als wasserhaltiges Salz durch Auflösen von Siliciumdioxyd in Natronlauge bei Anwendung von einem Molekule SiO_2 auf 2 Molekule Natriumhydrat:

[1]) Siehe Erkl. 531.

Erkl. 531. Beim Zusammenschmelzen von 1 Molekul Siliciumdioxyd mit 50 Molekulen, also einem enormen Ueberschusse Soda, soll das Natriumorthosilikat (Na_4SiO_4) entstehen, welches sich im Sinne folgender Gleichung gebildet haben würde:

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2CO_2$$

Siliciumdioxyd, Natriumkarbonat, Natriumorthosilikat, Kohlendioxyd

Ob aber dieses Silikat wirklich existiert, ist nicht sicher festgestellt.

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Silicium-dioxyd, Natrium-hydroxyd, Natriummeta-silikat, Wasser

Wie die analoge Kaliumverbindung bildet das wasserfreie Natriummetasilikat eine glasartige, an der Luft zerfliessliche Masse und das nach b). entstehende Metasilikat scheidet sich beim Verdunsten der obigen Lösung in grossen Kristallen von der Formel: $Na_2SiO_3 + 8H_2O$ aus.

2). Das **Natriumtetrasilikat** oder Natriumwasserglas [1]) = $Na_2Si_4O_9$, welches von *Fuchs* entdeckt worden ist, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 45 Teilen Quarz oder Sand mit 23 Teilen kalzinierter Soda unter Zusatz von 3 Teilen Holzkohlenpulver [2]) nach folgender Gleichung:

$$4SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2Si_4O_9 + CO_2$$

Silicium-dioxyd (Quarz oder Sand), Natrium-karbonat, Natriumtetra-silikat, Kohlen-dioxyd

und bildet eine durchsichtige Masse, die in pulverisiertem Zustande sich in kochendem Wasser leicht zu einer syrupösen Flüssigkeit, der Natronwasserglaslösung, auflöst.

Das Natriumwasserglas, welches aus der obigen Schmelze durch Auflösen in kochendem Wasser und Ausfällen der stark konzentrierten Lösung mittels absoluten Alkohols gewonnen wird, scheidet sich als eine schnell pulverförmig werdende Gallerte aus, die sich in Wasser leicht löst.

Das Natriumwasserglas [3]) findet die gleiche Anwendung wie das Kaliumwasserglas; es dient also hauptsächlich zur Anfertigung feuerfester Stoffe aus Holz, Leinwand, Papier etc. zur Herstellung der künstlichen Steine, als Kitt für Porzellan, Glas und Steine, als Fixierungsmittel in der Stereochromie, als Albuminsurrogat in der Zeugdruckerei u. s. w.

[1]) Siehe Erkl. 532.
[2]) „ „ 533.
[3]) „ „ 534.

Erkl. 532. Ueber die Entdeckung und Erkennung des Wasserglases vergl. Erkl. 241 c. — Das lösliche Natriumsilikat heisst lateinisch = Natrium silicicum, die Lösung, das sog. Natronwasserglas: Liquor natri silicici. Im Englischen wird es „Soluble glass, Sodice silicate“ und im Französischen „Silicate de soude“ genannt.

Erkl. 533. Der Zusatz von Holzkohle bei der Gewinnung des Natriumtetrasilikats aus Sand und Soda soll eine leichtere Zersetzung der Soda und dadurch eine Beschleunigung des Prozesses bewirken, indem ausser der normalen Reaktion:

$$4SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2Si_4O_9 + CO_2$$

Silicium-dioxyd, Natrium-karbonat, Natrium-tetrasilikat, Kohlen-dioxyd

durch das nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2CO$$

Natrium-karbonat, Kohlenstoff (Holzkohle), Natrium-oxyd, Kohlenstoff-monoxyd

entstehende Natriumoxyd noch folgende Nebenreaktion hervorgerufen wird:

$$4SiO_2 + Na_2O = Na_2Si_4O_9$$

Silicium-dioxyd, Natrium-oxyd, Natrium-tetrasilikat

Erkl. 534. Mit Vorteil wendet man jetzt eine Mischung von Natrium- und Kaliumwasserglas als sog. Doppelwasserglas an, welches entweder durch Vermischen der beiden Wasserglaslösungen oder durch Schmelzen von 100 Teilen Quarz, 28 Teilen gereinigter Pottasche, 22 Teilen Soda und 6 Teilen Kohlenpulver gewonnen wird. Dasselbe ist bedeutend leichter schmelzbar als jedes der beiden anderen.

5). Ueber das Lithium.

Symbol = Li. Atomgewicht = 7. Einwertig.

1). Ueber das Vorkommen des Lithiums im allgemeinen.

Frage 156. Wie findet sich das Lithium in der Natur?

Antwort. Verbindungen des Lithiums [1]) kommen in der Natur sehr verbreitet, aber immer nur in geringen Mengen vor [2]), teils — und dann meist in Gemeinschaft mit Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Caesiumverbindungen — in vielen Mineralien (Petalit [3]), Triphylin [3]), Lepidolith [3]) u. a.), teils ist es in noch geringeren Quantitäten in fast allen Solquellen und Mineralwassern enthalten, z. B. in denen von Baden-Baden [4]), Dürkheim, Homburg, Kissingen, Kreuznach, Karlsbad, Marienbad u. s. w. Ferner findet es sich in Form bestimmter einfacher Verbindungen in einigen Ackererden [5]) und gewissen darauf wachsenden Pflanzen. Auch sonst ist es aufs sicherste in zahlreichen Pflanzen, wie im Getreide, in der Weinrebe, im Thee, Kaffee, Tabak [6]) und im Seetang nachgewiesen. Selbst das Meerwasser enthält in geringen Mengen Lithiumverbindungen. Von hohem Interesse ist schliesslich das Vorkommen derselben im Tierorganismus [7]), welchem es mit den zur Nahrung verbrauchten lithiumhaltigen Pflanzen zugeführt wird.

[1]) Siehe Erkl. 535.
[2]) „ „ 536.
[3]) „ „ 537.
[4]) „ „ 538.
[5]) „ „ 539.
[6]) „ „ 540.
[7]) „ „ 541.

Erkl. 535. Im Jahre 1817 hat *Arfcedson* im Berzeliusschen Laboratorium aus dem Mineral Petalit ein neues Alkali (Oxyd) abgeschieden, welches von ihm und *Berzelius* Lithion bezeichnet wurde (von dem griech. λίθειος (litheios) = steinern), weil sie glaubten, dass dieses neue Oxyd nur in Mineralien vorkomme; es gelang ihnen nämlich nicht, dasselbe in Pflanzen nachzuweisen.

Erkl. 536. Metallisches Lithium kann in der Natur nicht auftreten, da dasselbe die gleichen Eigenschaften, vor allem die gleich grosse Unbeständigkeit an der Luft besitzt, wie die übrigen Alkalimetalle [1]).

[1]) Siehe Antw. auf Frage 7 und 87.

Erkl. 537. Petalit ist ein in Amerika (York, Massachusetts u. s. w.) sowie auf Elba vorkommendes Doppelsilikat von der Formel: $3\,Li_2SiO_3 + 4\,Al_2Si_6O_{15}$. Triphylin besitzt die Zusammensetzung: $Li_3PO_4 + Na_3PO_4 + Fe_3(PO_4)_2 + Mn(PO_4)_2$, ist also ein Trilithiumnatriumeisenmanganorthophosphat. Ueber den Lepidolith oder Lithionglimmer vergl. Erkl. 248.

Von diesen Mineralien enthält der Petalit etwa 3 %, der Triphylin bis zu 7 % und der Lepidolith ungefähr 3 % Lithion oder Lithiumoxyd.

Erkl. 538. Nach *Bunsen* soll das Wasser der Murquelle in Baden-Baden 0,295 g Chlorlithium (LiCl) im Liter enthalten.

Erkl. 539. In der Ackererde findet sich das Lithium in Form von leicht löslichen Salzen, wie Lithiumchlorid, -nitrat, -sulfat u. s. w., welche aus dem beim Zerfall lithiumhaltiger Mineralien [2]) entstandenen (schwerlöslichen) Lithiumkarbonat durch den Einfluss der im Boden vorkommenden Säuren (Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. gebildet worden sind.

[2]) Siehe Erkl. 19.

Erkl. 540. Von den verschiedenen Tabaksorten sind im allgemeinen die deutschen und kolumbischen reicher, die nordamerikanischen und brasilianischen ärmer an Lithiumverbindungen.

Erkl. 541. Auf spektralanalytischem Wege ist es gelungen, im Fleisch, im Blut und in der Milch vieler Tiere Lithium nachzuweisen.

2). Ueber die Gewinnung des Lithiums im allgemeinen.

Frage 157. Auf welche Weise wird das Lithium gewonnen?

Antwort. Das Lithium (Li) wird ausschliesslich aus den lithiumhaltigen Mineralien gewonnen[1]). Zu diesem Zwecke werden letztere durch Säuren oder durch Glühen mit Kalk und darauf folgende Behandlung mit Säuren zersetzt. Die in beiden Fällen erhaltenen sauren Lösungen werden nach bestimmten Vorschriften derartig verarbeitet, dass alle anderen Metalle beseitigt werden und nur die Alkalimetalle in Form ihrer Salze zurückbleiben. Diese werden alsdann in Karbonate übergeführt und zwar deswegen, weil das kohlensaure Lithium infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht von den übrigen kohlensauren Alkalien getrennt werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Lithiumkarbonat bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der anderen Lithiumsalze, besonders des Chlorlithiums, und aus letzterem lässt sich weiter das metallische Lithium abscheiden.

[1]) Siehe Erkl. 542.

Erkl. 542. Von sonstigen Methoden zur Trennung des Lithiums in seinen Verbindungen von den anderen Alkalimetallen sei noch die folgende kurz erwähnt: Man führt die verschiedenen in einem Gemische enthaltenen Alkalisalze in ihre chlorwasserstoffsauren Salze oder Chloride über und behandelt diese mit Platinchloridlösung. Dadurch werden als schwerlösliche Platindoppelsalze (über deren Zusammensetzung (vergl. Erkl. 250) Kalium, Rubidium und Caesium ausgefällt, während die leicht löslichen Chlorplatinate von Lithium und Natrium in Lösung bleiben. Letztere werden zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht; dadurch werden die Lithium- und Natriumsalze unter Abscheidung von Platin und Chlorentwicklung gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Lithiumchlorplatinat}}{PtCl_6Li_2} = \underset{\text{Lithiumchlorid}}{2LiCl} + \underset{\text{Platin}}{Pt} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl_2}$$

$$\underset{\text{Natriumchlorplatinat}}{PtCl_6Na_2} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{2NaCl} + \underset{\text{Platin}}{Pt} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl_2}$$

in Lithium- bezw. Natriumchlorid verwandelt; diese gehen beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser in Lösung und bleiben beim Eindampfen allein übrig. Beide können schliesslich durch Behandeln mit starkem Weingeist oder Aetherweingeist, von welchem nur das Lithiumchlorid gelöst wird, leicht getrennt werden.

Frage 158. Wie gewinnt man metallisches Lithium?

Antwort. Das metallische Lithium ist bisher nur auf elektrolytischem Wege aus Lithiumchlorid vermittels eines galvanischen Stroms erhalten[1]) worden. Durch letzteren wird das Chlorlithium im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Lithiumchlorid}}{LiCl} = \underset{\text{Lithium}}{Li} + \underset{\text{Chlor}}{Cl}$$

in seine Bestandteile gespalten. Um auf diesem Wege Lithium zu gewinnen, wird das reine Lithiumchlorid in einem Porzellantiegel geschmolzen und durch die geschmolzene Masse ein aus etwa sechs Kohle-Zinkelementen entwickelter Strom geleitet, wobei der positive Pol

[1]) Siehe Erkl. 543 und 544.

Erkl. 543. Während *Arfvedson* und *Gmelin* durch Elektrolyse kein Lithium erhalten konnten und es *Davy* nicht gelang, dasselbe in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge abzuscheiden, haben *Bunsen* uhd *Matthiessen* 1855 dasselbe in grösserer Menge isoliert und zuerst eingehender untersucht.

Erkl. 544. Lithium lässt sich nicht wie die anderen Alkalimetalle durch Glühen seines Karbonats mit Kohle oder durch Glühen seines Hydroxyds mit Eisen gewinnen, weil es für sich selbst bei Rotglut nicht flüchtig ist und nur bei allerstärkster Rotglut, und dann nur im Wasserstoffstrome, verflüchtigt werden kann.

zweckmässig in einem Cylinder aus Gaskohle endigt und als negativer Pol ein dünner Eisendraht benutzt wird. Um letzteren setzt sich, wenn der Strom geschlossen ist, in wenigen Minuten das Lithium in Form eines sog. Regulus ab, der von einer dünnen Chlorlithiumschicht bedeckt und auf diese Weise vor Oxydation geschützt ist, wenn das elektrolytisch abgeschiedene Lithium aus der Lithiumchloridschmelze herausgenommen und in Steinöl gebracht wird. Hier wird die aus Chlorlithium bestehende Schicht abgekrazt und so ein Regulus von reinem, weissem, metallischem Lithium gewonnen.

---

3). Ueber die Eigenschaften des Lithiums im allgemeinen.

Frage 159. Durch welche Eigenschaften ist das Lithium charakterisiert?

Antwort. Das Lithium (Li) ist in reinem Zustande ein silberweisses Metall, welches an der Luft gelblich anläuft. Sein spezifisches Gewicht ist 0,5936; demnach ist es das leichteste [1]) der Metalle. Es ist härter als Kalium und Natrium und kann wegen seiner Zähigkeit wie Blei zu Draht ausgezogen werden. Es schmilzt [2]) erst bei 180° und lässt sich nur bei stärkster Rotglut im Wasserstoffstrome verflüchtigen. An der Luft oxydiert es sich langsam, beim Erhitzen verbrennt es gegen 200° ruhig mit sehr intensivem, weissem Lichte. Auf Wasser geworfen oxydiert es sich, ohne zu schmelzen und ohne sich zu entzünden, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Lithium}}{Li_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Lithiumoxyd}\\\text{(Lithion)}}}{Li_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

zu Lithiumoxyd (Lithion), welches von Wasser — indessen äusserst langsam — zu Lithiumhydrat gelöst wird:

$$\underset{\substack{\text{Lithiumoxyd}\\\text{(Lithion)}}}{Li_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Lithiumhydroxyd}\\\text{(Aetzlithion)}}}{2LiOH}$$

Erkl 545. Wegen seiner Leichtigkeit schwimmt das metallische Lithium selbst auf Steinöl.

Erkl. 546. Von den übrigen Alkalimetallen schmilzt Rubidium bei 38°, Kalium bei 62,5° und Natrium bei 95°.

---

[1]) Siehe Erkl. 545.
[2]) „ „ 546.

In Chlorgas, Brom-, Jod- und Schwefeldampf verbrennt es mit lebhaftem Glanze. Von verdünnten Säuren wird es unter starker Gasentwickelung aufgelöst, z. B. von Chlorwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:

$$Li_2 + 2HCl = 2LiCl + H_2$$

Lithium, Chlorwasserstoffsäure, Lithiumchlorid, Wasserstoff

in lösliches Chlorlithium unter Wasserstoffentwicklung verwandelt.

37). Ueber die Verbindungen des Lithiums im allgemeinen.

Frage 160. Welche Lithiumverbindungen sind eingehender untersucht?

Erkl. 547. Die Lithiumsalze sind fast sämtlich in Wasser, zum Teil auch in Weingeist oder Aetherweingeist leicht löslich ($LiCl$ und $LiNO_3$). Im Wasser schwer löslich sind nur Lithiumkarbonat und -phosphat. Zum Nachweise des Lithiums stellt man daher oft diese beiden durch ihre Schwerlöslichkeit charakterisierten Salze dar. Die flüchtigen Lithiumverbindungen erteilen, selbst in geringen Mengen, der nichtleuchtenden Bunsenschen Gasflamme eine karmoisinrote Färbung, welche durch Kaliumsalze verdeckt wird, beim Durchsehen durch ein Indigoprisma aber wieder deutlich erscheint. Das Spektrum des Lithiums und seiner Verbindungen zeigt eine intensiv rote Linie.

Erkl. 548. Das Lithiumoxyd (Li_2O)[1], welches beim Glühen von Lithiumkarbonat mit Kohle nach der Gleichung:

$$Li_2CO_3 + C = Li_2O + 2CO$$

Lithiumkarbonat, Kohlenstoff (Kohle), Lithiumoxyd, Kohlenoxyd

oder durch Glühen von Lithiumnitrat:

$$2LiNO_3 = Li_2O + 2NO_2 + O$$

Lithiumnitrat, Lithiumoxyd, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff

gewonnen wird, bildet eine weisse, kristallinische Masse, die sich in Wasser nur langsam zum Hydroxyd löst, sonst aber nicht weiter untersucht ist. — Es wird auch noch Lithion und Lithon genannt.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 159.

Erkl 549. Das Lithiumhydroxyd, wie überhaupt die Lithiumverbindungen, müssen im Silbertiegel geschmolzen werden, weil Platin von denselben stark angegriffen wird.

Antwort. Folgende wichtigeren Lithiumverbindungen[1]) sind genau untersucht:

1). Lithiumhydroxyd $= LiOH$,
2). „ nitrat $= LiNO_3$,
3). „ karbonat $= Li_2CO_3$,
4). „ chlorid $= LiCl$,
5). „ bromid $= LiBr$,
6). „ jodid $= LiJ$,
7). „ sulfat $= Li_2SO_4$,
8). „ phosphat $= Li_3PO_4$.

1). Das **Lithiumhydroxyd**, Lithiumhydrat oder Aetzlithion[2]) ($LiOH$) wird durch längeres Kochen von Lithiumkarbonat mit überschüssiger Kalkmilch erhalten gemäss der Gleichung:

$$Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaCO_3$$

Lithiumkarbonat, Calciumhydroxyd (Kalkmilich), Lithiumhydroxyd, Calciumkarbonat

Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen des so entstandenen Gemisches lässt es sich durch Glühen des Rückstandes (im Silbertiegel)[3]) in Form einer weissen Masse gewinnen[4]), welche an der Luft keine Feuchtigkeit anzieht, in Wasser weniger löslich ist als Aetznatron und

[1]) Siehe Erkl. 547.
[2]) „ „ 548.
[3]) „ „ 549.
[4]) „ „ 550.

selbst bei Weissglut sich nicht verflüchtigt. Im übrigen aber besitzt es die gleichen Eigenschaften, wie das Natriumhydrat.

2). Das **Lithiumnitrat** oder salpetersaure Lithium ($LiNO_3$) entsteht beim Neutralisieren von Salpetersäure mit Lithiumkarbonat nach folgender Gleichung:

$$Li_2CO_3 + 2HNO_3 = 2LiNO_3 + H_2O + CO_2$$

Li_2CO_3	$2HNO_3$	$2LiNO_3$	H_2O	CO_2
Lithium-karbonat	Salpeter-säure	Lithium-nitrat	Wasser	Kohlendioxyd

Es kristallisiert aus Wasser bei Temperaturen oberhalb 10° in wasserfreien, rhombischen[1]) Säulen, unterhalb der genannten Temperatur mit $2^1/_2$ Molekulen in Rhomboedern von der Zusammensetzung: $LiNO_3 + 2^1/_2 H_2O$. In Wasser[2]) und starkem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Es besitzt salpeterähnlichen Geschmack und schmilzt bei gelinder Hitze zu einer klaren Flüssigkeit, während es beim stärkeren Erhitzen zersetzt wird.

3). Das **Lithiumkarbonat** oder kohlensaure Lithium (Li_2CO_3) wird aus den konzentrierten Lösungen sämtlicher Lithiumsalze auf Zusatz von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumkarbonat ausgefällt[3]). Aus schwefelsaurem Lithium und Soda entsteht es z. B. im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Li_2SO_4 + Na_2CO_3 = Li_2CO_3 + Na_2SO_4$$

Li_2SO_4	Na_2CO_3	Li_2CO_3	Na_2SO_4
Lithium-sulfat	Natrium-karbonat	Lithium-karbonat	Natrium-sulfat

Wegen seiner Schwerlöslichkeit[4]) in Wasser scheidet es sich sofort und zwar in Form eines weissen Pulvers oder einer Kristallkruste aus; auch im Alkohol ist es es fast unlöslich. Es schmeckt und reagiert schwach alkalisch und zersetzt sich — im Gegensatz zu den anderen Alkalikarbonaten — beim Glühen teilweise unter Kohlendioxydabspaltung[5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 551.
[2]) „ „ 552.
[3]) „ „ 553.
[4]) „ „ 554.
[5]) „ „ 555.

Erkl. 550. Beim Verdunstenlassen einer wässerigen Aetzlithionlösung im Vakuum scheidet sich das nur wenig hygroskopische Hydrat: $LiOH + H_2O$ ab.

Erkl. 551. Das wasserfreie Lithiumnitrat, welches bei Temperaturen oberhalb 10° erhalten wird, ist mit Natriumsalpeter isomorph.

Erkl. 552. 100 Teile Wasser lösen bei 20° ca. 75,7 Teile wasserfreies Lithiumnitrat.

Erkl. 553. Um das Lithiumkarbonat völlig rein zu erhalten, löst man das mittels Alkalikarbonat gefällte Produkt in Salzsäure und behandelt die dabei entstehende Lösung nach dem Filtrieren mit einem Gemische von kohlensaurem Ammon und Salmiakgeist, filtriert den Niederschlag ab und wäscht denselben wiederholt mit Alkohol aus.

Oder man suspendiert $5^1/_4$ Teile des auf obigem gewöhnlichem Wege gefällten Karbonats in 100 Teilen Wasser und leitet in dieses Gemisch solange Kohlendioxyd ein, bis sich alles Salz gelöst hat. Das neutrale Lithiumkarbonat wird nach der Gleichung:

$$Li_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2LiHCO_3$$

Li_2CO_3	CO_2	H_2O	$2LiHCO_3$
Neutrales Lithiumkarbonat	Kohlen-dioxyd	Wasser	Halbgesättigtes Lithiumkarbonat

dadurch in lösliches, halbgesättigtes Karbonat verwandelt. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich alsdann beim Stehenlassen an der Luft, schneller beim Kochen, das normale Salz und zwar in absolut reiner Form wieder aus:

$$2LiHCO_3 = Li_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

$2LiHCO_3$	Li_2CO_3	H_2O	CO_2
Halbgesättigtes Lithiumkarbonat	Neutrales Lithium-karbonat	Wasser	Kohlen-dioxyd

Erkl. 554. 100 Teile Wasser lösen bei 13° nur 0,769 Teile Lithiumkarbonat.

Erkl. 555. Das Lithiumkarbonat verhält sich beim Glühen wie die Erdalkalimetalle, welche sämtlich Kohlendioxyd bei hoher Temperatur abgeben, während die Alkalikarbonate beständig sind.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

T. 2230

906. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 887. — Seite 177—192.

JUN 11 1891




Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 887. — Seite 177—192.

Inhalt:

Ueber die Verbind. des Lithiums. — Ueber die Verbind. des Ammoniums. — Ueber die Ammoniumsalze der Stickstoffsäuren. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit Kohlenstoff u. Sauerstoff, die Karbonate des Ammoniums. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit den Halogenen, über die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Ammoniums. — Ueber das Ammoniumchlorid oder Chlorammonium. — Ueber das Ammoniumbromid oder Bromammonium. — Ueber das Jodammonium oder Ammoniumjodid. — Ueber das Fluorammonium oder Ammoniumfluorid. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit den Halogenen u. Sauerstoff, die Oxyhaloide des Ammoniums. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit Schwefel, die Ammonsulfide.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die **Hand des Lehrers** erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden** der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine Zeit** erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen geben**

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M.** Fischerfeldstrasse 16, entgegen und **wird** deren **Erledigung thunlichst berücksichtigt.**

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Das Lithiumkarbonat findet in der Medizin als Mittel gegen Gicht Anwendung [1]).

4). Das **Lithiumchlorid** oder Chlorlithium (LiCl) wird durch Auflösen von kohlensaurem Lithium in Salzsäure gewonnen:

$$\underset{\text{Lithium-karbonat}}{Li_2CO_3} + \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Lithium-chlorid}}{2LiCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

und kristallisiert aus seinen Lösungen in Würfeln oder Oktaedern [2]), welche an der Luft sehr schnell zerfliessen, in Wasser [3]), Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei dunkler Rotglut [4]) schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei Weissglut. In seinen wässerigen Lösungen reagiert es mit Silbernitrat unter Abscheidung von weissem Chlorsilber [5]).

5). Das **Lithiumbromid** oder Bromlithium (LiBr), welches durch Zersetzung von kohlensaurem Lithium mittels Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Lithium-karbonat}}{Li_2CO_3} + \underset{\text{Bromwasser-stoffsäure}}{2HBr} = \underset{\text{Lithium-bromid}}{2LiBr} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

erhalten wird, bildet sehr hygroskopische, in Wasser [6]) leicht lösliche Kristallkrusten.

6). Das **Jodlithium** oder Lithiumjodid (LiJ) entsteht in analoger Weise wie die beiden letztgenannten Salze, d. h. aus Lithiumkarbonat und Jodwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Lithium-karbonat}}{Li_2CO_3} + \underset{\text{Jodwasser-stoffsäure}}{2HJ} = \underset{\text{Lithium-jodid}}{2LiJ} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 556.
[2]) „ „ 557.
[3]) „ „ 558.
[4]) „ „ 559.
[5]) „ „ 560.
[6]) „ „ 561.

Erkl. 556. Die Anwendung des kohlensauren Lithiums als Gichtmittel beruht darauf, dass ersteres in bedeutendem Masse unter Bildung von harnsaurem Lithium Harnsäure aufzulösen vermag, jene Säure, welche bei derartigen Krankheiten im Körper ausgeschieden wird und die Erscheinungen der Gicht hervorruft.

Erkl. 557. Aus Chlorlithiumlösungen, welche durch Zerfliessen von festem Lithiumchlorid an der Luft entstanden sind, scheiden sich im Vakuum grosse, zugespitzte, quadratische Oktaeder von der Formel: $LiCl + 2H_2O$ aus.

Erkl. 558. 100 Teile Wasser lösen bei 20° 80,7 Teile Lithiumchlorid.

Erkl. 559. Nach dem Glühen reagiert das Lithiumchlorid stets alkalisch, was dadurch bedingt ist, dass ein Teil desselben unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Lithiumchlorid}}{2LiCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Lithiumoxyd}}{Li_2O} + \underset{\text{Chlorwasser-stoffsäure}}{2HCl}$$

in Lithiumoxyd verwandelt wird.

Erkl. 560. Die Umsetzung zwischen Chlorlithium und salpetersaurem Silber entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Lithium-chlorid}}{LiCl} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Lithium-nitrat}}{LiNO_3}$$

Bei Anwendung von Brom- resp. Jodlithium entstehen Brom- bezw. Jodsilber.

Erkl. 561. 100 Teile Wasser lösen bei 15° circa 170 Teile Bromlithium.

Erkl. 562. 100 Teile Wasser lösen bei 15° etwa 160 Teile Jodlithium.

Erkl. 563. Auch das Fluorlithium (LiFl) und sein saures Salz (LiFl + HFl) sind dargestellt. Beide gleichen den entsprechenden Kaliumverbindungen.

Erkl. 564. Wasserfrei bildet das Lithiumsulfat eine weisse, wenig hygroskopische, leicht schmelzbare Masse.

Erkl. 565. 100 Teile Wasser lösen bei 20° etwa 34 Teile, bei 45° etwa 33 Teile Lithiumsulfat. Letzteres ist also in warmem Wasser etwas weniger löslich als in kaltem.

Erkl. 566. Aus einer Lösung des neutralen Lithiumsulfats in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,6—1,7 scheidet sich das saure Sulfat von der Formel $LiHSO_4$ ab. Dasselbe entsteht im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Li_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,LiHSO_4$$

Lithiumsulfat — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Lithium

und bildet dünne bei 160° schmelzende Tafeln. Erst beim heftigen Glühen verwandelt es sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in normales Salz zurück:

$$2\,LiHSO_4 = Li_2SO_4 + H_2O + SO_2 + O$$

Saures Lithiumsulfat — Lithiumsulfat — Wasser — Schwefeldioxyd — Sauerstoff

Erkl. 567. Da das Trilithiumphosphat von verdünnten Säuren zersetzt wird, so ist es bei der Darstellung desselben mittels Natriumphosphat (Na_2HPO_4) nötig, die frei werdende Säure zu neutralisieren, was durch Zusatz von Basen, am besten Ammoniak, geschieht. Das Entstehen von Trilithiumphosphat aus Lithiumsulfat würde alsdann durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$3\,Li_2SO_4 + 2\,Na_2HPO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O =$$

Lithiumsulfat — Dinatriumphosphat — Ammoniak — Wasser

$$2\,Li_3PO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Trilithiumphosphat — Ammoniumsulfat — Natriumsulfat — Wasser

Es hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösungen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum in nadelförmigen, wasserhaltigen Kristallen von der Formel: $LiJ + 3\,H_2O$. Dieselben zerfliessen an der Luft sehr schnell und sind in Wasser äusserst leicht löslich [1].

7). Das **Lithiumsulfat** oder schwefelsaure Lithium (Li_2SO_4) wird durch Zersetzen von Lithiumkarbonat oder Chlorlithium mit Schwefelsäure erhalten:

$$Li_2CO_3 + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

Lithiumkarbonat — Schwefelsäure — Lithiumsulfat — Wasser — Kohlendioxyd

$$2\,LiCl + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2\,HCl$$

Lithiumchlorid — Schwefelsäure — Lithiumsulfat — Chlorwasserstoffsäure

Es kristallisiert in wasserhaltigen [2]) glänzenden, monoklinen Tafeln von der Zusammensetzung: $Li_2SO_4 + H_2O$. In Wasser ist es leicht [3]), in Alkohol weniger leicht löslich. Es besitzt rein salzigen, nicht bitteren Geschmack.

Auch das saure Lithiumsulfat [4]) $LiHSO_4$ ist bekannt.

8). Das **neutrale Lithiumphosphat** oder phosphorsaure Lithium, tertiäre phosphorsaure Lithium (Li_3PO_4) wird

a). durch Zusatz von Phosphorsäure zu in Wasser suspendiertem Lithiumkarbonat bis zur sauren Reaktion und darauf folgendes Erhitzen gemäss der Gleichung:

$$3\,Li_2CO_3 + 2\,H_3PO_4 = 2\,Li_3PO_4 + 3\,H_2O + 3\,CO_2$$

Lithiumkarbonat — Phosphorsäure — Trilithiumphosphat — Wasser — Kohlendioxyd

erhalten, oder

b). durch Vermischen und kurzes Erhitzen von Lithiumsalzlösungen mit einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren

[1]) Siehe die Erkl. 562 und 563.
[2]) „ Erkl. 564.
[3]) „ „ 565.
[4]) „ „ 566.

Natriums [1] (Na_2HPO_4) entsprechend der folgenden Gleichung:

$$3Li_2SO_4 + 2Na_2HPO_4 = 2Li_3PO_4 + H_2SO_4 + 2Na_2SO_4$$

Lithium-sulfat, Dinatrium-phosphat, Trilithium-phosphat, Schwefelsäure, Natriumsulfat (Glaubersalz)

Aus seinen Lösungen scheidet es sich in Form einer weissen, kristallinischen, wasserhaltigen Masse von folgender Zusammensetzung: $Li_3PO_4 + {}^1/_2H_2O$ aus. Bei 100° verliert das kristallisierte Trilithiumphosphat sein Wasser. In Wasser ist es äusserst schwer [2]) löslich, von verdünnten Säuren (Salz- und Salpetersäure) wird es leicht gelöst, indem es unter Freiwerden der Phosphorsäure in das Salz der angewandten Säure übergeht, z. B:

$$Li_3PO_4 + 3HCl = 3LiCl + H_3PO_4$$

Trilithium-phosphat, Chlor-wasser-stoffsäure, Lithium-chlorid, Phosphor-säure

In der analytischen Chemie wird das Trilithiumphosphat vielfach zur Erkennung von Lithiumverbindungen [3]) dargestellt.

[1]) Siehe Erkl. 567.
[2]) „ „ 568.
[3]) „ „ 569.

Erkl. 568. 1 Teil Trilithiumphosphat erfordert zu seiner Lösung nicht weniger als 2539 Teile Wasser.

Erkl. 569. Andere Lithiumphosphate, wie das primäre Lithiumphosphat (LiH_2PO_4), das pyrophosphorsaure Lithium ($Li_4P_2O_7 + 2H_2O$) sind ebenfalls bekannt, aber ohne praktische Bedeutung. Dagegen besitzt das Trilithiumphosphat besonders in analytischer Beziehung grosse Wichtigkeit, weil es zum Nachweise des Lithiums in seinen Verbindungen (gleich dem Lithiumkarbonat) dienen kann. Andererseits zeigt das Lithium gerade in der Schwerlöslichkeit seines Phosphats eine Annäherung an die Gruppe der Erdmetalle, deren Phosphate sämtlich überaus schwer löslich sind.

(Anhang.)

Ueber die Verbindungen des Ammoniums.

Anmerkung 3. Wie bereits in Erkl. 13 angegeben, gleichen die Ammoniumverbindungen, welche die Gruppe NH_4 enthalten, vollständig denen der Alkalimetalle, so dass der Gruppe NH_4 die gleiche Rolle zugeschrieben werden muss, wie den Metallen: Kalium, Rubidium, Caesium, Natrium und Lithium. Es ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, das Radikal NH_4 als solches zu isolieren, doch bestätigen die von demselben sich ableitenden Salze, sowie vor allem die Existenz eines Ammoniumamalgams die Annahme, dass die Gruppe NH_4 in den Ammoniumverbindungen (d. h. dem Amalgam und den Salzen) vorhanden ist. Auch das Oxydhydrat des Ammoniums, d. i. die Verbindung NH_4OH, welche dem festen Aetzkali, Aetznatron u. s. w. entspräche und als Ammoniumhydroxyd zu bezeichnen wäre, ist nicht bekannt. Der Salmiakgeist, welchem fälschlicher Weise zuweilen letztere Formel zugeschrieben wird, ist weiter nichts als eine Auflösung von Ammoniakgas in Wasser, welche aber die gleichen Eigenschaften besitzt, wie wässerige Kalium- und Natriumlauge.

38). Ueber die Ammoniumsalze der Stickstoffsäuren.

Frage 161. Welche Verbindungen des Ammoniumradikals mit Stickstoff und Sauerstoff sind bekannt, wie werden dieselben dargestellt und welche Eigenschaften besitzen dieselben?

Antwort. Folgende zwei Ammoniumsalze[1]) der Stickstoffsäuren sind dargestellt und eingehender untersucht:

1). Salpetrigsaures Ammonium . . . . . $= NH_4NO_2$,
2). Salpetersaures Ammonium . . . . . $= NH_4NO_3$.

1). Das **salpetrigsaure Ammonium** oder Ammoniumnitrit[2]) (NH_4NO_2) entsteht in wässeriger Lösung:

a). durch Sättigen von wässeriger Salpetrigsäure mit gasförmigem Ammoniak gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Ammoniakgas}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumnitrit}}{NH_4NO_2}$$

b). durch Umsetzung zwischen Bleinitrit und Salmiaklösung, wobei neben in kaltem Wasser fast unlöslichem Chlorblei ($PbCl_2$) entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Bleinitrit}}{Pb(NO_2)_2} + \underset{\text{Salmiak}}{2NH_4Cl} = \underset{\text{Chlorblei}}{PbCl_2} + \underset{\text{Ammoniumnitrit}}{2NH_4NO_2}$$

eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem Ammonium erhalten wird.

Beim Verdampfen seiner wässerigen Lösungen hinterbleibt das salpetrigsaure Ammonium oder Ammoniumnitrit als weisse, kristallinische, halbfeste Masse, welche an der Luft schnell zerfliesst. Es zersetzt[3]) sich, auch in wässeriger Lösung, beim gelinden Erhitzen nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetrigsaures Ammonium}}{NH_4NO_2} = \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

in freien Stickstoff und Wasser. Bei der Destillation mit Aetzalkali oder Alkalilauge liefert es Ammoniak gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 570.
[2]) „ „ 571.
[3]) „ „ 572.

Erkl. 570. Für die Gruppe NH_4 wird häufig noch die symbolische Bezeichnung „Am" (als Abkürzung von Ammonium) benutzt.

Erkl. 571. Das salpetrigsaure Ammonium bildet[1]) einen, wenn auch nur geringen, Bestandteil der atmosphärischen Luft. Es entsteht nach eingehenden Untersuchungen durch die Einwirkung elektrischer Entladungen auf Luft, also bei Gewittern und soll sich ferner bei der Verdunstung des Wassers stets in geringer Menge bilden. Wichtiger ist jedoch das Entstehen des Ammoniumnitrits bei denjenigen Fäulnis- und Verwesungsprozessen, welchen alle stickstoffhaltigen, tierischen Substanzen anheimfallen, wobei unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen zunächst Ammoniak gebildet, welches aber weiter zu Salpetrig- und Salpetersäure oxydiert wird. Ist daher ein derartiger Fäulnis- oder Verwesungsprozess soweit vorgeschritten, dass ein Teil des zunächst entstehenden Ammoniaks zu Salpetrigsäure oxydiert ist, so vereinigt sich letztere mit dem Ammoniak nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetrigsäure}}{HNO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumnitrit}}{NH_4NO_2}$$

zu salpetrigsaurem Ammonium, welches indessen allmählich in salpetersaures Salz unter Sauerstoffaufnahme entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetrigsaures Ammonium}}{2NH_4NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Salpetersaures Ammonium}}{2NH_4NO_3}$$

übergeht.

[1]) Siehe Erkl. 568 Bd. I.

Erkl. 572. Wegen seines glatten Zerfalls in Stickstoff und Wasser findet das Ammoniumnitrit vielfach Anwendung zur experimentellen Gewinnung[1]) von reinem Stickstoff.

[1]) Siehe die Erkl. 526 und 568 Bd. I.

$$NH_4NO_2 + KOH = NH_3 + KNO_2 + H_2O$$

NH_4NO_2	KOH	NH_3	KNO_2	H_2O
Salpetrigsaures Ammonium	Kalium-hydroxyd	Ammoniak	Kalium-nitrit	Wasser

2). Das **salpetersaure Ammonium** oder Ammoniumnitrat[1] (NH_4NO_3) wird erhalten beim Neutralisieren von Salmiakgeist— oder Ammoniumkarbonatlösungen mit verdünnter Salpetersäure entsprechend den zwei Gleichungen:

$$(NH_3 + H_2O) + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O$$

$(NH_3 + H_2O)$	HNO_3	NH_4NO_3	H_2O
Salmiakgeist	Salpeter-säure	Ammonium-nitrat	Wasser

$$(NH_4)_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NH_4NO_3 + CO_2 + H_2O$$

$(NH_4)_2CO_3$	$2HNO_3$	$2NH_4NO_3$	CO_2	H_2O
Ammonium-karbonat	Salpetersäure	Ammonium-nitrat	Kohlen-dioxyd	Wasser

Aus den so gewonnenen wässerigen Lösungen scheidet es sich beim Eindampfen als faserige Kristallmasse aus, welche beim Umkristallisieren sechsseitige rhombische Säulen[2]) liefert. Es schmeckt kühlend und besitzt scharf bitteren Geschmack, zerfliesst an der Luft und ist in Wasser sowie Weingeist sehr leicht löslich[3]). Bei 152° schmilzt es und sublimiert gegen 190—200° in glänzenden Kristallen, beim stärkeren Erhitzen (von 200° ab) zerfällt[4]) es nach der Gleichung:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

NH_4NO_3	N_2O	$2H_2O$
Salpetersaures Ammonium	Stickstoff-oxydul	Wasser

in Stickstoffoxydul (Lachgas) und Wasser. Wird das trockene Salz auf eine rotglühende Platte geworfen, so findet Zersetzung in folgendem Sinne:

$$2NH_4NO_3 = N_2 + 2NO + 4H_2O$$

$2NH_4NO_3$	N_2	$2NO$	$4H_2O$
Salpetersaures Ammonium	Stickstoff	Stickstoff-dioxyd	Wasser

statt, indem neben Wasser Stickstoff und Stickstoffdioxyd gebildet werden. Auch das salpetersaure Ammonium liefert bei

---

[1]) Siehe die Erkl. 573 und 574.
[2]) „ Erkl. 575.
[3]) „ „ 576.
[4]) „ „ 577.

Erkl. 573. Ueber das Entstehen des salpetersauren Ammoniums bei Fäulnisprozessen vergl. Erkl. 571.

Erkl. 574. Technisch wird salpetersaures Ammonium häufig durch Umsetzung von Ammoniumsulfat mit salpetersaurem Kalium in wässeriger Lösung gewonnen entsprechend der Gleichung:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KNO_3 = 2NH_4NO_3 + K_2SO_4$$

$(NH_4)_2SO_4$	$2KNO_3$	$2NH_4NO_3$	K_2SO_4
Schwefelsaures Ammonium	Salpetersaures Kalium	Salpetersaures Ammonium	Schwefelsaures Kalium

Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zunächst das schwerer lösliche Kaliumsulfat aus und nach diesem beim weiteren Verdunsten das salpetersaure Ammonium.

Erkl. 575. Das Ammoniumnitrat ist mit dem salpetersauren Natrium ($NaNO_3$) isomorph.

Erkl. 576. 100 Teile Wasser von 18° lösen ungefähr 200 Teile Ammoniumnitrat, 100 Teile des gewöhnlichen Weingeistes vermögen 44 Teile des Salzes aufzulösen.

Die Lösung des salpetersauren Ammoniums in Wasser findet unter Temperaturerniedrigung statt; es ist daher unter dem Namen „Gefriersalz“ zur Bereitung von Kältemischungen empfohlen, so z. B. sinkt die Temperatur beim Auflösen von 60 Teilen des Salzes in 100 Teilen Wasser um etwa 27°. (Siehe Erkl. 669 Bd. I.)

Erkl. 577. Ueber die Darstellung von reinem Stickstoffmonoxyd (N_2O) aus Ammoniumnitrat vergl. Antw. auf Frage 175 Bd. I.

der Destillation mit Alkalien Ammoniak, so z. B. wird es von Aetzkali oder Kalilauge nach der Gleichung:

$$NH_4NO_3 + KOH = NH_3 + KNO_3 + H_2O$$

Salpetersaures Ammonium, Kaliumhydroxyd, Ammoniak, Kaliumnitrat, Wasser

in Kaliumnitrat verwandelt, neben welchem Wasser und Ammoniak gebildet werden.

39). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, die Karbonate des Ammoniums.

Frage 162. Welche kohlensauren Ammoniumsalze sind dargestellt, was ist über ihre Eigenschaften und ihre Anwendung zu erwähnen?

Erkl. 578. Das käufliche kohlensaure Ammon, welches das Ausgangsprodukt bei der Darstellung der übrigen Ammonsalze bildet, wird im Grossen durch Erhitzen von Calciumkarbonat (Kreide) mit Salmiak oder Ammonsulfat in eisernen Retorten gewonnen. Seine Bildung entspricht den Gleichungen:

$$2CaCO_3 + 4NH_4Cl = NH_4HCO_3 + NH_4CO_2NH_2 + 2CaCl_2 + NH_3 + H_2O$$

Calciumkarbonat (Kreide), Salmiak, Käufl. rohes Ammonkarbonat, Chlorcalcium, Ammoniak, Wasser

$$2CaCO_3 + 2(NH_4)_2SO_4 = NH_4HCO_3 + NH_4CO_2NH_2 + 2CaSO_4 + NH_3 + H_2O$$

Calciumkarbonat (Kreide), Ammonsulfat, Käufl. rohes Ammonkarbonat, Calciumsulfat, Ammoniak, Wasser

In den aus Blei bestehenden Vorlagen sammelt sich eine weisse Masse, welche zur Reinigung sublimiert wird und nunmehr eine kristallinische, stark ammoniakalisch riechende, in Wasser leicht lösliche Masse liefert, welche als „käufliches rohes kohlensaures Ammon" in den Handel kommt und neben saurem kohlensaurem Ammonium (NH_4HCO_3) noch das in das Gebiet

Antwort. Folgende kohlensauren Salze des Ammoniums sind bis jetzt dargestellt:

1). neutrales oder gesättigtes (sekundäres) kohlensaures Ammonium = $(NH_4)_2CO_3$,

2). saures oder halbgesättigtes (primäres) kohlensaures Ammonium = NH_4HCO_3.

1). Das **neutrale oder gesättigte kohlensaure Ammonium** = $(NH_4)_2CO_3$ wird fast ausschliesslich durch Behandeln des käuflichen[1]), in grossen Mengen technisch gewonnenen sog. kohlensauren Ammoniums mit Ammoniakgas gewonnen. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$NH_4HCO_3 + NH_4CO_2NH_2 + NH_3 + H_2O = 2(NH_4)_2CO_3$$

Technisches Ammoniumkarbonat, Ammoniak, Wasser, Neutrales kohlensaures Ammonium

Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen hinterbleibt es als kristallinisches Pulver, welches beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Ammoniakgas in primäres oder saures Ammoniumkarbonat verwandelt wird:

[1]) Siehe Erkl. 578.

der organischen Chemie gehörende karbaminsaure Ammonium ($NH_4CO_2NH_2$) enthält[1]). Letzteres Salz kann wegen seiner Löslichkeit in Alkohol obigem Gemisch entzogen werden, so dass primäres kohlensaures Ammonium (NH_4HCO_3) zurückbleibt, welches das sog. „käufliche reine kohlensaure Ammon" bildet. Das rohe kohlensaure Ammon bildet sich ferner bei der Verwesung von stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen und wurde bereits von den Alchemisten durch Destillation von Horn, Klauen und anderen tierischen Abfällen gewonnen. Auf diese Methode der Darstellung ist auch die Bezeichnung „Hirschhornsalz" für das technische kohlensaure Ammon zurückzuführen. Beim Liegen an der Luft verwandelt es sich unter Kohlendioxyd- und Ammoniakentwickelung gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{NH_4HCO_3 + NH_4CO_2NH_2}_{\text{Rohes kohlensaures Ammonium}} = \underset{\text{Saures kohlensaures Ammon}}{NH_4HCO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

in saures (primäres) kohlensaures Ammonium. Das rohe Ammonkarbonat findet vielfache Anwendung, so zum Extrahieren von Farbstoffen, als Fleckenwasser an Stelle des Salmiakgeistes, in der Bäckerei zum Aufgehen des Teigs, sowie in der Medizin.

Erkl. 579. Hervorzuheben ist die Eigenschaft des sauren kohlensauren Ammons (Ammonbikarbonats), aus gesättigten Kochsalzlösungen alles Natrium als Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) auszufällen. Auf dieser Reaktion, welche der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniumbikarbonat}}{NH_4HCO_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Natriumbikarbonat}}{NaHCO_3} + \underset{\text{Chlorammonium}}{NH_4Cl}$$

entspricht, beruht der besprochene *Solvay*sche Ammoniaksodaprozess.

[1]) Siehe Erkl. 952 Bd. I.

$$\underset{\text{Neutrales kohlensaures Ammonium}}{(NH_4)_2CO_3} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Saures kohlensaures Ammonium}}{NH_4HCO_3}$$

2). Das **saure oder primäre kohlensaure Ammonium** oder Ammonbikarbonat = NH_4HCO_3 wird

a). durch Sättigen von Salmiakgeist mit Kohlendioxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salmiakgeist}}{(NH_3 + H_2O)} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Primäres Ammoniumkarbonat}}{NH_4HCO_3}$$

b). durch Verwitternlassen des neutralen kohlensauren Ammoniums nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Neutrales kohlensaures Ammonium}}{(NH_4)_2CO_3} = \underset{\text{Primäres kohlensaures Ammonium}}{NH_4HCO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

gewonnen.

Es bildet ein weisses in Wasser schwer lösliches, geruchloses Pulver[1]). In wässriger Lösung geht es unter Kohlendioxydentwicklung langsam in neutrales oder sekundäres Ammoniumkarbonat über:

$$\underset{\text{Primäres Ammonium}}{2NH_4HCO_3} = \underset{\text{Sekundäres Ammoniumkarbonat}}{(NH_4)_2CO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 579.

40). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen, über die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Ammoniums.

Frage 163. Was ist über die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen anzuführen?

Antwort. In gleicher Weise wie vom Kalium, Natrium u. s. w. sind vom Radikal Ammonium (NH_4) folgende vier Halogenverbindungen bekannt:

1). Chlorammonium oder Salmiak = NH_4Cl,

2). Bromammonium oder Ammoniumbromid = NH_4Br,

3). Jodammonium oder Ammoniumjodid = NH_4J,

4). Fluorammonium oder Ammoniumfluorid = NH_4Fl.

---

1). Ueber das Ammoniumchlorid oder Chlorammonium im allgemeinen.

Formel = NH_4Cl. Molekulargewicht = 53,5.

Frage 164. Was ist von dem Ammoniumchlorid oder Chlorammonium anzuführen?

Antwort. Das gewöhnlich Salmiak[1]) genannte Chlorammonium oder Ammoniumchlorid[2]) = NH_4Cl entsteht[3])

1). durch Vermischen gleicher Volumina Ammoniakgas und Salzsäuregas, welche beide gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlorammonium}}{NH_4Cl}$$

Ammoniumchlorid liefern;

2). aus kohlensaurem Ammonium mittels Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniumkarbonat}}{(NH_4)_2CO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

3). durch Umsetzung zwischen Ammoniumsulfat und Chlornatrium, wobei gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Ammon}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Chlorammon}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

neben schwefelsaurem Natrium Chlorammonium entsteht;

4). durch Einwirkung von Ammoniakgas und Kohlendioxyd auf eine gesättigte Kochsalzlösung, welche Reaktion dem *Solvay*'schen Sodaprozesse zu Grunde liegt und der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumbikarbonat}}{NaHCO_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{NH_4Cl}$$

entspricht.

[1]) Siehe Erkl. 580.
[2]) „ „ 581.
[3]) „ „ 582.

Erkl. 580. Die ältere Bezeichnung Salmiak für Chlorammonium ist auf die latein. Benennungsweise für „Sal ammoniacum" (von sal = Salz, also Ammon'sches Salz) zurückzuführen, welches zuerst in Aegypten bei der nach Jupiter Ammon benannten Oase aus Kameelmist fabriziert wurde.

Erkl. 581. In der Natur findet sich der Salmiak in einigen vulkanischen Gegenden, stets aber in äusserst geringen Mengen. (Siehe Antwort der Frage 144 Bd. I.)

Erkl. 582. Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts wurde der gesamte Salmiak aus Aegypten importiert, wo derselbe aus Kameelmist bereitet wurde. Letzterer diente allgemein als Brennmaterial und lieferte wegen seines Gehaltes an stickstoffhaltigen Substanzen und Chlormetallen (NaCl, KCl u. s. w.) beim Verbrennen einen an Salmiak reichen Russ, aus welchem sich durch Sublimation reines Chlorammonium gewinnen liess. Jetzt verwendet man zur Salmiakbereitung alle solche wässerigen Flüssigkeiten, die durch trockene Destillation von tierischen Substanzen (Horn, Klauen etc.) oder von Steinkohlen (Leuchtgasfabrikation) erhalten werden. Dieselben enthalten mehr oder weniger grosse Mengen von Ammonsalzen, unter denen besonders das kohlensaure Ammonium = $(NH_4)_2CO_3$ und das Schwefelammonium = $(NH_4)_2S$ hervorzuheben sind. Ursprünglich wurden die genannten wässerigen Destillate mit Salzsäure neutralisiert und auf diese Weise entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Ammoniumkarbonat}}{(NH_4)_2CO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Ammoniumsulfid}}{(NH_4)_2S} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

die Ammonsalze in Ammonchlorid verwandelt, welches sich durch Eindampfen etc. gewinnen liess. Selbstverständlich erforderte dieser Prozess viel Heizmaterial, da die zu verdampfende Salmiaklösung eine sehr verdünnte ist, andererseits war das dabei gleichzeitig auftretende

Schwefelwasserstoffgas äusserst lästig. Aus diesem Grunde wendet man jetzt fast ausschliesslich folgendes Verfahren an: Man vermischt die wässerigen Destillate mit Kalkmilch und erhitzt sie in grossen eisernen Kesseln. Hierdurch werden die Ammonsalze im Sinne der Gleichungen:

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCO_3 + 2H_2O$$

Ammoniumkarbonat, Calciumhydroxyd (sog. Kalkmilch), Ammoniak, Calciumkarbonat, Wasser

$$(NH_4)_2S + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaS + 2H_2O$$

Ammoniumsulfid, Calciumhydroxyd (sog. Kalkmilch), Ammoniak, Calciumsulfid, Wasser

zerlegt, das in Freiheit gesetzte Ammoniakgas darauf durch Röhren in Salzsäurebehälter geleitet und so in Salmiak verwandelt:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Ammoniak, Salzsäure, Ammoniumchlorid

In früheren Zeiten, als die Salzsäure noch nicht so wohlfeil war, liess man das Ammoniakgas in Schwefelsäure einströmen. Das hierbei entstehende Ammoniumsulfat:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Ammoniak, Schwefelsäure, Ammoniumsulfat

wurde dann mittels Kochsalz in wässeriger Lösung in Salmiak übergeführt:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl = 2NH_4Cl + Na_2SO_4$$

Ammoniumsulfat, Chlornatrium, Chlorammonium, Natriumsulfat

Erkl. 583. In der Technik wird die zur Reinigung des rohen Salmiaks erforderliche Sublimation in flachen gusseisernen Kesseln vorgenommen, deren innerer Durchmesser 2—3 m beträgt und die mit dem rohen Salmiak beschickt werden. Auf einem Herde werden dieselben zunächst bis zur Entfernung des in dem technischen Produkte enthaltenen Wassers erhitzt; dann bedeckt man dieselben mit gleichfalls gusseisernen Deckeln und verstärkt, nachdem die Fugen zwischen Deckel und Kessel genau mit Lehm verschmiert sind, das Feuer, bis sich der Salmiak in Form von festen sogen. Kuchen auf der Innenseite der Deckel infolge stattgefundener Sublimation angesammelt hat. Eine zu hohe Temperatur ist hierbei zu vermeiden, da sonst organische, dem rohen Salmiak beigemengte Substanzen verkohlen und die so entstandenen flüchtigen Verkohlungsprodukte den sublimierten reinen Salmiak verunreinigen würden. Nach dem Erkalten löst man die Deckel ab und entfernt mittels Brecheisen die daran befindlichen ca. 10 cm dicken Brote, welche nach mechanischer Entfernung des anhängenden Metalls direkt in den Handel kommen.

Erkl. 584. Werden kleinere Mengen Salmiak sublimiert, so erhält man ein lockeres,

Zu beachten ist, dass zur Zeit der Salmiak ausschliesslich aus den wässerigen Destillaten gewonnen wird, welche bei der trockenen Destillation gewisser tierischer, also stickstoffhaltiger, Substanzen (wie Horn, Leder, Knochen, z. B. bei Darstellung der Knochenkohle etc.) entstehen, sowie aus den sog. Gaswassern, welche in der Leuchtgasfabrikation durch Destillation der Steinkohlen erhalten werden.

Das Chlorammonium oder Ammoniumchlorid (Salmiak) $= NH_4Cl$ kommt in den Handel entweder in kompakten menisken-ähnlichen Scheiben, welche aus parallelfaserigen, durchscheinenden Schichten bestehen [sog. sublimierter Salmiak [1])] oder in kristallisierter Form [sog. kristallisierter Salmiak [2])]. Aus wässerigen Lösungen kristallisiert es in kleinen, farb- und geruchlosen würfelähnlichen Oktaedern, die sich federartig aneinander reihen. Es besitzt salzigen Geschmack, löst sich in einem Teile siedenden Wassers und unter bedeutender Temperaturerniedrigung in 2,7 Teilen kalten Wassers. In Alkohol, zumal in absolutem, ist es nur wenig löslich. Beim Erhitzen sublimiert es (gegen 350°), ohne zu schmelzen, wird hierbei in seine Bestandteile: Ammoniak und Salzsäuregas dissoziirt, welche sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak vereinigen. Die gleiche Spaltung findet auch beim anhaltenden Kochen wässeriger Chlorammoniumlösungen statt und lässt sich daran erkennen, dass die entweichenden Wasserdämpfe alkalisch reagieren, was auf die Gegenwart von freiem Ammoniak zurückzuführen ist, welches entsprechend der Gleichung:

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

durch den Zerfall des Ammoniumchlorids entstanden ist. Beim Behandeln mit Basen wird der Salmiak, wie alle Ammonsalze, unter Freiwerden von Ammoniak zerlegt. In hohem Grade ist der Salmiak befähigt, sich mit anderen Chlo-

[1]) Siehe die Erkl. 583 und 584.
[2]) „ Erkl. 585.

undeutlich kristallinisches Pulver, die sog. Salmiakblumen.

Erkl. 585. „Kristallisierter" Salmiak wird technisch in der Weise dargestellt, dass man durch Umkristallisieren gereinigten Salmiak mit heissgesättigter Salmiaklösung zu einem Brei anrührt und diesen in zuckerhutähnliche glasierte Gefässe aus Gusseisen einstampft. Nach dem vollständigen Abtropfen der Lauge und sorgfältigem Trocknen erhält man den „kristallisierten Salmiak" des Handels.

In fremden Sprachen führt das Ammoniumchlorid unter andern die folgenden Bezeichnungen: Lateinisch = Ammonium chloratum, Chloretum ammonicum, Flores salis ammoniaci; englisch = Hydrochlorate (Muriate) of ammonia, Sal ammoniac; französisch = Hydrochlorate (Muriate) d'ammoniaque, Chlorüre ammonique; arabisch = Urmeena; chinesisch = Peyen-nâo; dänisch = Salmiaken; spanisch = Sal amoniaco; holländisch = Sal ammoniak; italienisch = Sale ammoniaco; persisch = Nowshader; russisch = Solekisloi ammiak, Naschatür; im Tamil = Navacharum; türkisch = Nichadir.

Erkl. 586. Ueber die Chlorplatinate vergl. Erkl. 250.

Erkl. 587. Wegen der Einwirkung von Salmiak auf Metalloxyde nimmt man zweckmässig alle Operationen mit Salmiak, um Verunreinigungen des letzteren zu vermeiden, nicht in Metallgefässen vor, weil sonst das dem Metall meist in Form von Rost anhängende Oxyd Veranlassung zur Bildung von Chlorid geben würde und Eisenchlorid z. B. wegen seiner Flüchtigkeit auch durch Sublimation nicht beseitigt werden kann. Aus diesem Grunde ist dem technischen Salmiak, wenn in Eisengefässen sublimiert, meist auch Eisenchlorid beigemengt, welches demselben eine gelbe Farbe verleiht und nur schwer zu beseitigen ist, wie z. B. durch der Sublimation voraufgehenden Zusatz von Ammonphosphat, wodurch etwa gebildetes Eisenchlorid gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{2FeCl_3} + \underset{\text{Saures Ammonphosphat}}{3(NH_4)_2HPO_4} = \underset{\text{Eisenphosphat}}{Fe_2(PO_4)_2} + \underset{\text{Salmiak}}{6NH_4Cl} + \underset{\text{Orthophosphorsäure}}{H_3PO_4}$$

in nichtflüchtiges Eisenphosphat übergeführt wird. Es ist jedoch zu beachten, dass etwaige Verunreinigungen des Salmiaks durch Eisenchlorid auch von einem Eisengehalte der angewandten Salzsäure herrühren können.

Erkl. 588. Die Anwendung des Salmiaks beim Löten beruht hauptsächlich darauf, dass derselbe die beim Erhitzen entstandenen Oxyde löst und so das Metall blank erhält (vgl. Erkl. 587).

riden unter Bildung von Doppelsalzen zu vereinigen; so z. B. existiert ein Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak[1]) von der Formel $(NH_4)_2PtCl_6$, welcher aus 1 Molekule Platinchlorid $= PtCl_4$ und 2 Molekulen Salmiak $= NH_4Cl$ besteht.

Experiment 3. Die Dissoziation des Salmiaks lässt sich unter Anwendung seiner wässerigen Lösungen leichter demonstrieren, als bei Benutzung des festen:

Man erhitzt eine gesättigte, neutral reagierende Salmiaklösung in einem Becherglase auf einem Drahtnetz über freier Flamme anhaltend und prüft die entweichenden Wasserdämpfe mittels rotem, empfindlichem Lackmuspapier. Auf diese Weise zeigt sich alsbald, dass dieselben infolge beigemengten Ammoniakgases alkalisch reagieren (Blaufärbung des roten Lackmuspapiers), während die erhitzte Flüssigkeit schwach saure Reaktion annimmt infolge der gleichzeitig freigewordenen Salzsäure.

Durch gewisse Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd, wird der Salmiak ebenfalls zersetzt[2]) und zwar in der Weise, dass neben gasförmigem Ammoniak das betreffende Metallchlorid entsteht:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{6NH_4Cl} = \underset{\text{Eisentrichlorid}}{2FeCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{6NH_3}$$

Der Salmiak findet eine überaus verbreitete Anwendung. In der Arzneikunde dient er zur Darstellung zahlreicher Medikamente, ferner wird er zum Verzinnen und Verzinken von Kupfer, Eisen u. s. w., sowie beim Löten[3]) benutzt. Auch in der Farbenindustrie, sowie in der Zeugdruckerei findet er vielfache Verwendung In weniger reinem Zustande dient er zuweilen als Düngemittel.

[1]) Siehe Erkl. 586.
[2]) „ „ 587.
[3]) „ „ 588.

2). Ueber das Ammoniumbromid oder Bromammonium im allgemeinen.

Formel = NH_4Br. Molekulargewicht = 98.

Frage 165. Was ist von dem Ammoniumbromid anzuführen?

Antwort. Das **Ammoniumbromid** oder Bromammonium = NH_4Br entsteht auf Zusatz von Brom zu Salmiakgeist. Unter Stickstoffentwicklung findet hierbei Umsetzung statt gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Brom}}{3Br} + \underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3} = \underset{\text{Ammoniumbromid}}{3NH_4Br} + \underset{\text{Stickstoff}}{N}$$

Beim Eindampfen einer so erhaltenen wässerigen Lösung kristallisiert es in langen farblosen Säulen aus, welche sich sublimieren lassen, an der Luft aber langsam unter Gelbfärbung saure Reaktion annehmen, also Zersetzung erleiden. In Wasser [1]) und Alkohol ist das Bromammonium leicht löslich.

Ausser in der Photographie [2]) und in der Medizin findet das Bromammonium praktisch keine Anwendung.

[1]) Siehe Erkl. 589.
[2]) „ „ 590.

Erkl. 589. Nach *Eder* löst sich 1 Teil Bromammonium bei 16° in 1,4 Teilen Wasser.

Erkl. 590. Ueber die Verwendung des Bromammoniums zur Herstellung lichtempfindlicher Platten vergl. das später beim Silber zu besprechende Kapitel über die Silberhaloidsalze.

---

3). Ueber das Jodammonium oder Ammoniumjodid im allgemeinen.

Formel = NH_4J. Molekulargewicht = 145.

Frage 166. Wie gewinnt man Jodammonium, welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das **Jodammonium** oder Ammoniumjodid = NH_4J entsteht [1]):

1). beim Neutralisieren von Jodwasserstoffsäure mit Salmiakgeist oder Ammonkarbonatlösung entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Jodwasserstoffsäure}}{JH} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumjodid}}{NH_4J}$$

$$\underset{\text{Jodwasserstoffsäure}}{2JH} + \underset{\text{Ammoniumkarbonat}}{(NH_4)_2CO_3} = \underset{\text{Ammoniumjodid}}{2NH_4J} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 591.

Erkl. 591. Einer Bildungsweise des Jodammoniums aus Salmiakgeist und alkoholischer Jodlösung ist bereits im I. Band in der Antwort auf Frage 471 gedacht. Diese Reaktion entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3} + \underset{\text{Jod}}{3J_2} = \underset{\text{Ammoniumjodid}}{3NH_4J} + \underset{\text{Jodstickstoff}}{NJ_3}$$

2). durch Umsetzung[1]) zwischen heissgesättigten Lösungen von Jodkalium und schwefelsaurem Ammonium, die gemäss der Gleichung

$$2KJ + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4J + K_2SO_4$$

Jodkalium, Schwefelsaures Ammonium, Ammoniumjodid, Schwefelsaures Kalium

neben Kaliumsulfat Ammoniumjodid liefern.

Das Jodammonium[2]) kristallisiert in regulären Würfeln, ist in Wasser sowie Alkohol leicht löslich, zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich langsam unter Freiwerden von Ammoniak.

In der Photographie wird es vielfach zur Herstellung lichtempfindlicher Jodsilberplatten benutzt.

[1]) Siehe Erkl. 592.
[2]) „ „ 593.

Erkl. 592. Nach dem Vermischen heissgesättigter Lösungen von Jodkalium und Ammonsulfat behufs Gewinnung von Ammoniumjodid ist es erforderlich, durch Alkohol das nebenher gebildete Kaliumsulfat auszufällen. Durch Eindampfen der Lösung erhält man dann reines Ammoniumjodid.

Erkl. 593. Das Ammoniumjodid lässt sich nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre sublimieren.

---

4). Ueber das Fluorammonium oder Ammoniumfluorid im allgemeinen.

Formel = NH_4Fl. Molekulargewicht = 37.

Frage 167. Was ist von dem Fluorammonium oder Ammoniumfluorid zu bemerken?

Antwort. Das **Fluorammonium** oder Ammoniumfluorid = NH_4Fl entsteht:

1). als wässerige Lösung durch Neutralisieren von wässeriger Fluorwasserstoffsäure mit Salmiakgeist gemäss der Gleichung:

$$HFl + (NH_3 + H_2O) = NH_4Fl + H_2O$$

Fluorwasserstoffsäure, Salmiakgeist, Ammoniumfluorid, Wasser

2). in fester Form, beim Sublimieren[1]) eines Gemisches von Salmiak und Fluornatrium, wobei nach der Gleichung:

$$NH_4Cl + NaFl = NH_4Fl + NaCl$$

Chlorammonium, Fluornatrium, Ammoniumfluorid, Chlornatrium

sich Ammoniumfluorid bildet, welches

[1]) Siehe Erkl. 594.

Erkl. 594. Behufs Darstellung des festen Ammoniumfluorids erhitzt man 1 Teil pulverisierten Salmiak mit etwa 3 Teilen Fluornatrium mässig in einem Platintiegel, welchen man mit einem Platinschälchen bedeckt. Letzteres wird mit Wasser gefüllt, so dass die Dämpfe sich an dem Schälchen kondensieren können.

leicht flüchtig ist, während Chlornatrium zurückbleibt.

Das Fluorammonium[1]) kristallisiert in kleinen Prismen, welche an der Luft beständig, im Wasser leicht, in Weingeist nur wenig löslich sind und beim Erhitzen unter voraufgehendem Schmelzen sublimieren. In wässeriger Lösung zerfällt es beim Stehen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ammoniakentwicklung und Bildung von sog. saurem Fluorammonium oder Fluorwasserstoff - Fluorammonium = ($NH_4Fl + HFl$), welches sich in Form kleiner Säulen ausscheidet. Dieser Zerfall entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-fluorid}}{2NH_4Fl} = \underset{\text{Fluorwasserstoff-Fluorammonium}}{(HFl + NH_4Fl)} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Auf obiger Eigenschaft wässeriger Fluorammoniumlösungen beruht deren Anwendung als Aetzflüssigkeiten.

Das Ammoniumfluorid dient in wässeriger Lösung zum Aetzen von Glas und in fester Form in der Analyse zum Aufschliessen von Silikaten, sowie Silikatgesteinen. Im Uebrigen besitzt es keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 595. In Glasgefässen darf das Fluorammonium nicht aufbewahrt werden, weil es sich mit dem im Glase enthaltenen Siliciumdioxyd äusserst leicht umsetzt unter Bildung von Siliciumfluorid gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Silicium-dioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluor-ammonium}}{4NH_4Fl} = \underset{\text{Silicium-fluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3}$$

Hierbei wirkt also das Ammoniumfluorid wie Fluorwasserstoffsäure.

Ebenso wie das saure Fluorammonium muss daher auch das neutrale Ammonfluorid in Gefässen aus Platin, Silber oder Hartgummi aufbewahrt werden.

[1]) Siehe Erkl. 595.

41). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen und Sauerstoff, die Oxyhaloide des Ammoniums.

Frage 168. Welche Ammonsalze von den Halogenoxysäuren sind genauer untersucht, was ist von deren Gewinnung und Eigenschaften bemerkenswert?

Antwort. Folgende Ammonsalze von Halogenoxysäuren sind eingehender erforscht:

1). NH_4ClO_3 = chlorsaures Ammonium,
2). NH_4ClO_4 = überchlorsaures Ammonium,
3). NH_4BrO_3 = bromsaures Ammonium,
4). NH_4JO_3 = jodsaures Ammonium.

1). Das **chlorsaure Ammonium** oder Ammoniumchlorat = NH_4ClO_3 entsteht

a). beim Neutralisieren von Chlorsäurelösung mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat entsprechend den zwei Gleichungen:

$$HClO_3 + NH_3 = NH_4ClO_3$$

Chlorsäure Ammoniak Chlorsaures Ammonium

$$2HClO_3 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4ClO_3 + CO_2 + H_2O$$

Chlorsäure Ammonkarbonat Ammonchlorat Kohlendioxyd Wasser

b). durch Behandeln einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Baryum mit kohlensaurem Ammon, wobei im Sinne der Gleichung:

$$Ba(ClO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4ClO_3 + BaCO_3$$

Chlorsaures Baryum Kohlensaures Ammonium Chlorsaures Ammonium Kohlensaures Baryum

Ammoniumchlorat und Baryumkarbonat entstehen.

Es kristallisiert in Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim Aufbewahren zersetzt[1]) es sich in kurzer Zeit explosionsartig, ebenfalls beim Erhitzen (schon gegen 100°) findet äusserst lebhafte Verpuffung unter Entwicklung stechend riechender Gase statt. Wie alle Chlorate, so lässt sich auch das chlorsaure Ammonium mit leicht entzündlichen Substanzen gemischt durch Schlag oder Stoss leicht zur Explosion bringen.

Erkl. 596. Bei der Zersetzung des festen chlorsauren Ammons bilden sich folgende Produkte: Salmiak, Salzsäuregas, Wasserdampf, Stickstoff, Chlor und Sauerstoff, gemäss folgender Gleichung:

$$4NH_4ClO_3 = NH_4Cl + 2HCl + 5H_2O + 3N + Cl + O_7$$

Chlorsaures Ammonium Chlorammonium Salzsäure Wasser Stickstoff Chlor Sauerstoff

Zu beachten ist, dass diese Zersetzung stets unter Ausstrahlung eines rötlichen Lichtes vor sich geht.

2). Das **überchlorsaure Ammonium** oder Ammoniumperchlorat $= NH_4ClO_4$ entsteht in einfacher Weise durch Einwirkung von schwefelsaurem Ammonium auf überchlorsaures Baryum gemäss der Gleichung:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(ClO_4)_2 = 2NH_4ClO_4 + BaSO_4$$

Ammoniumsulfat Baryumperchlorat Ammoniumperchlorat Baryumsulfat

[1]) Siehe Erkl. 596.

und kristallisiert in rhombischen Kristallen, die in Wasser weit löslicher[1]) sind als das analoge Kaliumsalz.

3). Das **bromsaure Ammonium** oder Ammoniumbromat = NH_4BrO_3 wird in analoger Weise dargestelt wie das Ammoniumchlorat, also nach folgenden Gleichungen:

Erkl. 597. 1 Teil Ammonperchlorat löst sich in 5 Teilen Wasser, während 1 Teil Kaliumperchlorat bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 80 Teile Wasser verlangt.

$$HBrO_3 + NH_3 = NH_4BrO_3$$

Bromsäure Ammoniak Bromsaures Ammonium

$$2HBrO_3 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4BrO_3 + CO_2 + H_2O$$

Bromsäure Kohlensaures Ammonium Bromsaures Ammonium Kohlendioxyd Wasser

Es kristallisiert in Nadeln, verpufft bereits bei gewöhnlicher Temperatur und zwar noch heftiger als das Chlorat.

Erkl. 598. Von der Ueberjodsäure (HJO_4) sind ebenfalls einige Ammonsalze bekannt wie

Monoammoniumperjodat = NH_4JO_4 und

Tetraammoniumperjodat = $(NH_4)_4J_2O_9 + 3H_2O$.

Dieselben bieten aber nur geringes Interesse.

4). Das **jodsaure Ammonium** oder Ammoniumjodat[2]) = NH_4JO_3 bildet sich in glatter Weise durch Zersetzung von jodsaurem Baryum mit Ammonkarbonat entsprechend der Gleichung:

$$Ba(JO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4JO_3 + BaCO_3$$

Jodsaures Baryum Ammonium-Karbonat Jodsaures Ammonium Baryumkarbonat

Es bildet quadratische, in kaltem Wasser wenig lösliche Kristalle und zersetzt sich gegen 150° glatt in Stickstoff, Wasserdampf, Jod und Sauerstoff gemäss der Gleichung:

$$NH_4JO_3 = N + 2H_2O + J + O$$

Ammoniumjodat Stickstoff Wasser Jod Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 597.
[2]) „ „ 598.

42). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel, die Ammonsulfide.

Frage 169. Was ist über die Ammoniumschwefelverbindungen im allgemeinen zu bemerken?

Antwort. Die Sulfide des Ammoniums [1]) (Ammonsulfide) entsprechen denen des Kaliums und Natriums. Nur sind dieselben weniger eingehend untersucht, weil sie sich äusserst leicht zersetzen. Hervorzuheben sind die folgenden:

1). Einfachschwefelammonium [2]) $= (NH_4)_2S$,

2). Fünffachschwefelammonium $= (NH_4)_2S_5$,

3). Siebenfachschwefelammonium $= (NH_4)_2S_7$.

1). Das **Einfachschwefelammonium** oder Ammoniumsulfid $= (NH_4)_2S$ entsteht [3]) am einfachsten durch Behandeln einer wässerigen Ammoniumsulfhydratlösung mit Ammoniakflüssigkeit im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfhydrat}}{NH_4SH} + \underset{\text{Ammoniak-flüssigkeit (Salmiakgeist)}}{(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Ammonium-sulfid}}{(NH_4)_2S} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

In fester Form wird es erhalten durch Vereinigung von 1 Volumen Schwefelwasserstoffgas mit 2 Volumen Ammoniakgas unter Abkühlung (bei — 18°), entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} = \underset{\text{Ammonium-sulfid}}{(NH_4)_2S}$$

Das Ammoniumsulfid bildet eine weisse kristallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist und an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine Bestandteile Ammoniumsulfhydrat (NH_4SH) und Ammoniak gespalten [4]) wird:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfid}}{(NH_4)_2S} = \underset{\text{Ammonium-sulfhydrat}}{NH_4SH} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

[1]) Siehe Erkl. 599.
[2]) „ „ 600.
[3]) „ „ 601.
[4]) „ „ 602.

Erkl. 599. Nur eine Verbindung des Ammoniums mit Selen ist bekannt, das Selenammonium von der Zusammensetzung $(NH_4)_2Se$, welches durch direkte Vereinigung von 2 Volumen Ammoniakgas mit 1 Volumen Selenwasserstoffgas gewonnen wird und die gleichen chemischen Eigenschaften besitzt wie das Schwefelammonium $= (NH_4)_2S$.

Erkl. 600. Das Einfachschwefelammonium führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Ammoniumsulfuret und Ammoniummonosulfid.

Erkl. 601. In den Laboratorien bereitet man sich eine wässerige Auflösung von Ammoniumsulfid am leichtesten in der Weise, dass man eine wässerige Salmiakgeistlösung zur Hälfte mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und zu dieser Flüssigkeit sofort die andere Hälfte der Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit entsteht zunächst nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salmiakgeist}}{(NH_3 + H_2O)} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Ammonium-sulfhydrat}}{NH_4SH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

eine wässerige Auflösung von Ammoniumsulfhydrat, welches auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfhydrat}}{NH_4SH} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Ammonium-sulfid}}{(NH_4)_2S} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in Ammoniumsulfid verwandelt wird.

Erkl. 602. Wegen der überaus leichten Spaltung des festen Ammoniumsulfids in Ammoniumsulfhydrat und Ammoniak haben verschiedene Chemiker angenommen, dass auch in wässeriger Lösung das Ammoniumsulfid nicht als solches vorhanden, vielmehr in die Bestandteile: Ammoniumsulfhydrat und Ammoniak dissoziiert, enthalten ist.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt **zunächst** den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord.**, **gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Selbst beim schwachen Erhitzen (gegen 50°) wird dasselbe vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfid}}{(NH_4)_2S} = \underset{\text{Ammonik}}{2NH_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

zersetzt. Seine wässerigen, im frischen Zustande farblosen Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft gelb, indem sich gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfid}}{2(NH_4)_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Ammonium-bisulfid}}{(NH_4)_2S_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

neben Ammoniak und Wasser das gelbgefärbte, lösliche Ammoniumbisulfid bildet. Gleichzeitig entsteht daneben unterschwefligsaures Ammonium = $(NH_4)_2S_2O_3$, dessen Bildung sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfid}}{2(NH_4)_2S} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O_2} = \underset{\text{Unterschwefligsaures Ammonium}}{(NH_4)_2S_2O_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)}$$

In seinen wässerigen Lösungen vermag das Ammoniumsulfid Schwefel unter Bildung von Polysulfiden aufzunehmen [1]).

Von Säuren wird das Ammonsulfid, sowohl in fester Form als in gelöstem Zustande, unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt, indem sich das Ammonsalz der angewandten Säure bildet. Die Zersetzung des Ammoniumsulfids durch Salzsäure z. B. entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammonium-sulfid}}{(NH_4)_2S} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2NH_4Cl}$$

Mit einer Reihe von Sulfiden [2]) gewisser Metalloide vereinigt sich das Ammoniumsulfid, wie das analoge Kaliumsulfid, zu Salzen der sog. Thiosäuren.

2). Das **Fünffachschwefelammonium** [3]) oder Ammoniumpentasulfid = $(NH_4)_2S_5$ bildet sich, wenn in eine Lösung von

Erkl. 603. Wässerige Lösungen von Polysulfiden des Ammoniums können daher auf einfachem Wege durch Auflösen von Schwefel in einer Ammoniumsulfidlösung gewonnen werden.

Erkl. 604. Zu den Sulfiden, welche vom Schwefelammonium gelöst werden, gehören unter anderem das Schwefelarsen und Schwefelantimon. Hierbei bilden sich Ammonsalze von Orthothiosäuren, z. B. Arsentrisulfid wird entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammonsulfid}}{3(NH_4)_2S} = \underset{\text{Orthothioarsenigsaures Ammonium}}{2(NH_4)_3AsS_3}$$

zu orthothioarsenigsaurem Ammonium gelöst.

Erkl. 605. Auch das Vierfachschwefelammonium oder Ammoniumtetrasulfid = $(NH_4)_2S_4$ ist dargestellt, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit aber nicht näher untersucht worden.

Erkl. 606. Für das Fünffachschwefelammonium wird bisweilen wohl auch noch folgende Bezeichnung: Ammoniumquinquiessulfuret gebraucht.

[1]) Siehe Erkl. 603.
[2]) „ „ 604.
[3]) „ die Erkl. 605 u. 606

Ammoniumsulfhydrat, in welcher Schwefel suspendiert ist, Ammoniakgas eingeleitet, darauf das überschüssige Ammoniak mittelst Schwefelwasserstoff gesättigt und nun nach dem Zusatz von Schwefel nochmals Ammoniakgas hindurchgeleitet wird. Bei weiterer Behandlung mit Schwefelwasserstoff erstarrt alsdann die Flüssigkeit zu einem Brei, welcher in der Wärme sich wieder auflöst. Aus der heissen, vor Luftzutritt geschützten[1]) Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumpentasulfid in kristallisierter Form aus. Seine Bildung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$NH_4SH + 2S_2 + NH_3 = (NH_4)_2S_5$$

Ammoniumsulfhydrat, Schwefel, Ammoniak, Ammoniumpentasulfid

Das Fünffachschwefelammon kristallisiert in grossen rötlichen Säulen, welche aber höchst unbeständig sind und beim Aufbewahren an der Luft sich schon nach ganz kurzer Zeit unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak zersetzen gemäss der Gleichung:

$$(NH_4)_2S_5 = 2S_2 + H_2S + 2NH_3$$

Ammoniumpentasulfid, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Ammoniak

3). Das **Siebenfachschwefelammonium** oder Ammoniumheptasulfid = $(NH_4)_2S_7$ entsteht aus dem Pentasulfid, wenn dieses in einem verschlossenen, mit trockener Luft erfüllten, geräumigen Gefässe längere Zeit aufbewahrt wird. Hierbei entweichen aus dem Pentasulfid Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas, und es bleibt das Heptasulfid in rubinroten Kristallen zurück. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$3(NH_4)_2S_5 = 2(NH_4)_2S_7 + 2NH_3 + H_2S$$

Ammoniumpentasulfid, Ammoniumheptasulfid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff

Das Heptasulfid[2]) ist etwas beständiger als das Pentasulfid, besitzt im übrigen aber die gleichen Eigenschaften wie dieses.

Erkl. 607. Das Ammoniumpentasulfid ist an der Luft, wie weiter unten angegeben, sehr unbeständig.

Erkl. 608. Eine der Kalischwefelleber analoge Verbindung ist auch in der Ammoniumreihe unter der Bezeichnung: flüchtige Schwefelleber oder lat. Hepar sulfuris volatile, Liquor Bequini, Liquor fumans Boyli bekannt. Sie besteht, wie jene, vorwiegend aus Polysulfiden und wird in der Weise bereitet, dass man ein Gemisch von 3 Teilen gelöschtem Kalk, 2 Teilen Salmiak und 1 Teil Schwefel bis zur Trockene abdestilliert. Sie ist eine an der Luft rauchende, scharf riechende, gelbe Flüssigkeit, welche nicht einheitlich ist, vielmehr verschiedene Ammonpolysulfide enthält.

Dem Hepar sulfuris volatile ähnlich verhält sich der Liquor ammonii sulfurati (von dem lat. liquor = Flüssigkeit, also = Schwefelammonflüssigkeit). Derselbe wurde früher in der Medizin benutzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von 1 Teil Schwefel und 6 Teilen Salmiakgeist bei Luftabschluss gewonnen.

Erkl. 609. Das Ammoniumheptasulfid ist auch insofern interessant, als die analogen Verbindungen des Kaliums und Natriums nicht existenzfähig zu sein scheinen.

[1]) Siehe Erkl. 607.
[2]) „ die Erkl. 608 und 609.

43). Ueber die Verbindung des Ammoniums mit Schwefel und Wasserstoff, das Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffammonium.

Frage 170. Auf welche Weise entsteht das Ammoniumsulfhydrat und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffammonium [1]) = NH_4SH [2]) entsteht:

a). in fester Form beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas [3]) in eine alkoholische Ammoniaklösung entsprechend der Gleichung:

$$NH_3 + H_2S = NH_4SH$$

Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfhydrat

Das Sulfhydrat scheidet sich in kristallinischer Form aus.

b). als wässerige Lösung durch Sättigen von Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoff:

$$(NH_3 + H_2O) + H_2S = NH_4SH + H_2O$$

Salmiakgeist, Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfhydrat, Wasser

Das Ammoniumsulfhydrat kristallisiert in farblosen Blättchen, welche alkalisch reagieren, nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechen und sich sehr leicht verflüchtigen; beim Aufbewahren färbt es sich gelb, indem es sich unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs in Polysulfide, gemäss der Gleichung:

$$2NH_4SH + O = (NH_4)_2S_2 + H_2O$$

Ammoniumsulfhydrat, Sauerstoff, Ammoniumbisulfid, Wasser

hauptsächlich in das nicht näher untersuchte Bisulfid = $(NH_4)_2S_2$ verwandelt. Ebenfalls färben sich wässerige Lösungen des Ammoniumsulfhydrats, welche in frischem Zustande farblos sind, beim Stehen gelb, indem auch hier Polysulfide sich bilden, welche gelb gefärbt sind. Unter der Bezeichnung „gelbes Schwefelammon“ [4]) finden derartige wässerige Lö-

[1]) Siehe Erkl. 610.
[2]) „ „ 611.
[3]) „ „ 612.
[4]) „ „ 613.

Erkl. 610. Das Ammoniumsulfhydrat führt zuweilen noch die Bezeichnung: Ammoniumhydrosulfid.
Das entsprechende Selenwasserstoffammonium = NH_4SeH ist ebenfalls dargestellt; es besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Ammoniumsulfhydrat.

Erkl. 611. Wie in Erkl. 195 für das Kaliumsulfhydrat (KSH) angegeben, ist auch das Ammoniumsulfhydrat als Ammonsalz des Schwefelwasserstoffs aufzufassen.

Erkl. 612. Es ist noch zu erwähnen, dass sich Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur stets im Verhältnisse gleicher Volumina, d. h. nach der Gleichung:

$$H_2S + NH_3 = NH_4SH$$

Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Ammoniumsulfhydrat

zu Ammoniumsulfhydrat vereinigen. Ueber die Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in der Kälte vergl. Antw. auf Frage 169.

Erkl. 613. In der analytischen Chemie bereitet man sich meistens die Lösungen des gelben Schwefelammoniums durch Auflösen von Schwefel in einer wässerigen Ammoniumsulfidlösung (vergl. Erkl. 603).

Erkl. 614. Das Ammoniumhydrosulfid erleidet selbst beim schwachen Erwärmen (gegen 45°) Dissoziation, d. h. Spaltung in die Bestandteile Ammoniak und Schwefelwasserstoff gemäss der Gleichung:

$$NH_4SH = NH_3 + H_2S$$

Ammonium-sulfhydrat, Ammoniak, Schwefelwasserstoff

sungen in der analytischen Chemie vielfache Verwendung.

Von Säuren wird das Sulfhydrat unter Schwefelwasserstoffentwickelung gemäss der Gleichung:

$$NH_4SH + HCl = NH_4Cl + H_2S$$

Ammonium-sulfhydrat, Salzsäure, Ammonium-chlorid, Schwefelwasserstoff

in das Ammonsalz der betr. Säure verwandelt. Beim Erwärmen wird das Ammoniumsulfhydrat dissoziiert[1]).

[1]) Siehe Erkl. 614.

---

44). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel und Sauerstoff, d. i. die Ammoniumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren.

Frage 171. Was ist von den Ammonsalzen der verschiedenen Schwefelsäuren hinsichtlich ihrer Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind nur die folgenden schwefelsauren[1]) Ammonsalze:

1). Schwefligsaures Ammonium . . . $= (NH_4)_2SO_3$,
2). Schwefelsaures Ammonium . . . $= (NH_4)_2SO_4$,
3). Unterschwefligsaures Ammonium . . $= (NH_4)_2S_2O_3$.

1). Das **(neutrale) schwefligsaure Ammonium, normale Ammoniumsulfit** oder Biammoniumsulfit $= (NH_4)_2SO_3$ entsteht beim Einleiten von feuchtem d. i. nicht getrocknetem Schwefligsäure- und Ammoniakgas in absoluten Alkohol, entsprechend der Gleichung:

$$2NH_3 + SO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_3$$

Ammoniak, Schwefeldioxyd, Wasser, Schwefligsaures Ammonium

Hierbei scheidet sich das Ammoniumsulfit als wasserhaltiges Salz von der Formel $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$ in weissen, glänzenden, monoklinen Kristallen aus. Es reagiert und schmeckt stark alkalisch, ist in Wasser leicht löslich und zersetzt

Erkl. 615. Von selensauren Ammonsalzen sind nur das selensaure Ammonium $= (NH_4)_2SeO_4$ und selenigsaure Ammonium $= (NH_4)_2SeO_3$ eingehender untersucht. Dieselben besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 616. Sulfate sowie Selenate des Ammoniums kommen in der Natur nicht vor.

[1]) Siehe die Erkl. 615 und 616.

sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in pyroschwefligsaures Ammon[1]) = $(NH_4)_2S_2O_5$, dessen Bildung der Gleichung entspricht:

$$2(NH_4)_2SO_3 = (NH_4)_2S_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Schwefligsaures Ammonium — Pyroschwefligsaures Ammonium — Ammoniak — Wasser

2). Das **schwefelsaure Ammonium**, neutrale oder gesättigte Amoniumsulfat oder Diammoniumsulfat = $(NH_4)_2SO_4$ wird in gleicher Weise aus den Gaswassern gewonnen, wie der Salmiak, nur werden die nach dem Vermischen mit Kalkmilch aus dem Gaswasser beim Erwärmen entwickelten Ammoniakdämpfe in verdünnte Schwefelsäure[2]) geleitet, durch welche das Ammoniakgas in Ammonsulfat übergeführt wird, gemäss der Gleichung:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Ammoniak — Schwefelsäure — Ammoniumsulfat

Auch aus dem Ammoniumkarbonat lässt es sich mittelst Schwefelsäure gewinnen nach folgender Gleichung:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Ammoniumkarbonat — Schwefelsäure — Schwefelsaures Ammonium — Kohlendioxyd — Wasser

Das Ammoniumsulfat[3]) kristallisiert in scharf salzig schmeckenden, wasserfreien rhombischen Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich[4]), schmilzt bei 140° und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in schwefligsaures Ammonium, Wasser, Ammoniak und Stickstoff.

Es ist augenblicklich das wichtigste Ammonsalz[5]).

3). Das **unterschweflig- oder dithionigsaure Ammonium** = $(NH_4)_2S_2O_3$ bildet sich

[1]) Siehe Erkl. 617.
[2]) „ „ 618.
[3]) „ „ 619.
[4]) „ „ 620.
[5]) „ „ 621.

Erkl. 617. Die wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersuchte Pyroschwefligsäure von der Formel $H_2S_2O_5 = H_2SO_3 + SO_2$ steht zur Schwefligsäure in analoger Beziehung wie die Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$ zur Schwefelsäure.

Erkl. 618. In den Zeiten, wo die Salzsäure noch nicht ein so billiges Handelsprodukt bildete als jetzt, wurde das Ammoniak der Gaswasser u. s. w. meist in Ammonsulfat übergeführt und daraus erst weiter mittelst Kochsalz (vergl. Erkl. 582) der Salmiak gewonnen. Zuweilen wurden wohl auch die in den wässerigen Destillaten der Knochenkohle- und Gasfabriken enthaltenen Ammonsalze durch Zusatz von schwefelsaurem Calcium (Gips) oder schwefelsaurem Eisen ($FeSO_4$) direkt in Ammonsulfat übergeführt.

Erkl. 619. Das schwefelsaure Ammonium ist mit dem Kaliumsulfat isomorph (vergl. Antw. auf Frage 74).

Erkl. 620. 100 Teile Wasser lösen bei 16° etwa 75 Teile schwefelsaures Ammonium.

Erkl. 621. Das schwefelsaure Ammonium findet ausgedehnte Verwendung, hauptsächlich zur Darstellung von Ammoniumalaun und als Düngemittel.

bei der Einwirkung von unterschwefligsaurem Calcium[1]) auf Ammoniumkarbonat in wässriger Lösung entsprechend der Gleichung:

$$CaS_2O_3 + (NH_4)_2CO_3 =$$
Unterschwefligsaures Calcium — Kohlensaures Ammonium

$$(NH_4)_2S_2O_3 + CaCO_3$$
Unterschwefligsaures Ammonium — Calciumkarbonat

und scheidet sich nach dem Abfiltrieren des Calciumkarbonats aus der eingedampften Lösung in wasserhaltigen rhombischen Nadeln oder Tafeln von der Zusammensetzung $3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2O$ aus. Es zerfliesst an der Luft sehr schnell, besitzt aber keinerlei praktische Bedeutung und ist auch nicht eingehender untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 622.

Erkl. 622. Das unterschwefligsaure Calcium (CaS_2O_3) entsteht als wertvolles Nebenprodukt bei dem *Solvay*schen Sodaprozesse durch Oxydation des in den Sodarückständen enthaltenen Calciumsulfids nach den zwei Gleichungen:

$$2CaS + O = CaS_2 + CaO$$
Calciumsulfid — Sauerstoff — Calciumdisulfid — Calciumoxyd

$$CaS_2 + O_3 = CaS_2O_3$$
Calciumdisulfid — Sauerstoff — Calciumthiosulfat

(Vergl. Erkl. 363.)

45). Ueber die Ammonsalze der Phosphorsäuren, über die Ammoniumphosphate.

Frage 172. Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften der wichtigsten Ammonphosphate zu bemerken?

Antwort. Von den verschiedenen Ammoniumphosphaten[1]) seien die folgenden hervorgehoben:

1). Einfachsaures oder sekundäres orthophosphorsaures Ammonium = $(NH_4)_2HPO_4$,

2). Neutrales pyrophosphorsaures Ammonium[2]) = $(NH_4)_4P_2O_7$,

3). Phosphorigsaures Ammonium = $(NH_4)_2HPO_3$.

1). Das **einfachsaure** oder **sekundäre orthophosphorsaure Ammonium** = $(NH_4)_2HPO_4$ wird dargestellt durch Neutralisieren von Orthophosphorsäure mittelst Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumkarbonatlösung und Eindampfen der Lösung[3]). Es entsteht gemäss der Gleichungen:

[1]) Siehe die Erkl. 623 und 625.
[2]) „ Erkl. 624.
[3]) „ „ 626.

Erkl. 623. Von der Orthophosphorsäure existieren auch noch die Salze:

$(NH_4)H_2PO_4$ = zweifach saures orthophosphorsaures Ammonium,
$(NH_4)_3PO_4$ = neutrales orthophosphorsaures Ammonium,

sowie das gemischte Salz:

NH_4NaHPO_4 = orthophosphorsaures Natrium-Ammonium.

Erkl. 624. Auch das saure pyrophosphorsaure Ammonium = $(NH_4)_2H_2P_2O_7$ ist bekannt.

Erkl. 625. Von nur untergeordneter Bedeutung sind die Ammonsalze der Meta-, Unterphosphor- und Unterphosphorigsäure, welche sich durch Neutralisieren der betreffenden Säuren mittelst Ammoniaks leicht gewinnen lassen.

Erkl. 626. Beim Eindampfen der mit Salmiakgeist neutralisierten Lösung von Orthophosphorsäure ist von Zeit zu Zeit Ammoniak nachzufügen, weil das entstandene saure Ammonorthophosphat $= (NH_4)_2HPO_4$, wie unten noch besprochen, leicht Ammoniak abgibt. Es muss deshalb dafür Sorge getragen werden, dass die zu verdampfende Flüssigkeit neutrale Reaktion behält.

Erkl. 627. Ausser dem zweifach und einfach sauren Ammonorthophosphat existiert auch noch das wegen seiner Schwerlöslichkeit charakteristische neutrale Triammoniumorthophosphat von der Formel $= (NH_4)_3PO_4$. Dasselbe entsteht auf Zusatz von Salmiakgeist zu einer konzentrierten Lösung des einfachsauren Orthophosphats gemäss der Gleichung:

$$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 = (NH_4)_3PO_4$$

Einfachsaures Ammoniumorthophosphat — Ammoniak — Triammoniumorthophosphat

Erkl. 628. Von dem zweifachsauren Ammoniumorthophosphat $= NH_4H_2PO_4$ leitet sich das gemischte Natriumammoniumorthophosphat $= NH_4NaHPO_4$ ab, welches unter der einfachen Bezeichnung „Phosphorsalz" in der Probierkunde bei Lötrohrversuchen eine äusserst vielseitige Anwendung findet. Es wird dargestellt durch Auflösen äquivalenter Mengen von gewöhnlichem Natriumorthophosphat und von Salmiak in siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das nach der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NH_4NaHPO_4 + NaCl$$

Dinatriumphosphat — Salmiak — Natriumammoniumphosphat — Chlornatrium

entstandene Natriumammoniumphosphat in grossen monoklinen Säulen aus.

Die Verwendung des Natriumammoniumphosphats in der Probierkunde beruht darauf, dass dasselbe beim Erwärmen Wasser und Ammoniak abgibt, hierdurch gemäss der Gleichung:

$$NH_4NaHPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$$

Natriumammoniumphosphat (gew. Phosphorsalz) — Natriummetaphosphat — Wasser — Ammoniak

in Natriummetaphosphat verwandelt wird, welches seinerseits gewisse Oxyde bei der Schmelztemperatur zu lösen vermag, wobei charakteristisch gefärbte Schmelzen (sog. Perlen) entstehen; von der Farbe der betr. Perle lässt sich dann auf die Anwesenheit bestimmter Metalle schliessen.

Das obige Natriumammoniumphosphat kommt schliesslich fertig gebildet im Harne sowie im Guano vor.

$$H_3PO_4 + 2(NH_3 + H_2O) =$$

Orthophosphorsäure — Salmiakgeist

$$(NH_4)_2HPO_4 + H_2O$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Ammonium — Wasser

$$H_3PO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2HPO_4 +$$

Orthophosphorsäure — Ammoniumkarbonat — Einfachsaures orthophosphorsaures Ammonium

$$CO_2 + H_2O$$

Kohlendioxyd — Wasser

Es bildet grosse monokline Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind und alkalische Reaktion besitzen. An der Luft verwittert es und geht unter Ammoniakentwickelung in das zweifachsaure Salz[1]) über:

$$(NH_4)_2HPO_4 = NH_4H_2PO_4 + NH_3$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Ammonium — Zweifachsaures orthophosphorsaures Ammonium — Ammoniak

2). Das **neutrale di-** oder **pyrophosphorsaure Ammonium**[2]) $= (NH_4)_4P_2O_7$ scheidet sich aus einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Pyrophosphorsäure auf Zusatz von Alkohol nach einiger Zeit in Blättchen aus. Die Bildung desselben entspricht der Gleichung:

$$H_4P_2O_7 + 4(NH_3 + H_2O) =$$

Pyrophosphorsäure — Ammoniak

$$(NH_4)_4P_2O_7 + 4H_2O$$

Pyrophosphorsaures Ammon — Wasser

3). Das **phosphorigsaure Ammonium**, sog. gesättigte oder neutrale Ammoniumphosphit $= (NH_4)_2HPO_3$ entsteht, wenn eine wässerige Lösung von Phosphorigsäure[3]) mit Ammoniak gesättigt und die so erhaltene Flüssigkeit bis zur Kristallisation eingedampft wird. Das nach der Gleichung:

$$H_3PO_3 + 2(NH_3 + H_2O) =$$

Phosphorigsäure — Salmiakgeist

$$(NH_4)_2HPO_3 + 2H_2O$$

Phosphorigsaures Ammonium — Wasser

---

[1]) Siehe Erkl. 627.
[2]) „ „ 628
[3]) „ „ 629.

Erkl. 629. Ueber die Konstitution der phosphorigen Säure vergl. Antw. auf Frage 703, Bd I.

gebildete Ammoniumphosphit kristallisiert aus der eingedampften Lösung in zugespitzten vierseitigen Säulen. In Wasser ist es leicht löslich, an der Luft absorbiert es reichlich Wasser und zerfliesst. Beim Erwärmen verliert es Ammoniak und verwandelt sich in Phosphorigsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniumphosphit}}{(NH_4)_2HPO_3} = \underset{\text{Phosphorige Säure}}{H_3PO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3}$$

46). Ueber die arsen- und arsenigsauren Ammoniumsalze.

Frage 173. Welche Ammonsalze von der Arsen- und Arsenigsäure sind eingehender untersucht, wie werden dieselben erhalten und was ist über ihre Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von der Orthoarsensäure = H_3AsO_4 sind drei Ammoniumsalze[1]) bekannt:

a). $(NH_4)_3AsO_4$ = neutrales
b). $(NH_4)_2HAsO_4$ = einfachsaures
c). $(NH_4)H_2AsO_4$ = zweifachsaures
} orthoarsensaures Ammonium oder Ammoniumarsenat

und von der sog. Metaarsenigsäure[2]) = $HAsO_2$ das Salz:

d). $(NH_4)AsO_2$ = neutrales metaarsenigsaures Ammonium[3]).

1). Das **einfachsaure orthoarsensaure Ammonium**[4]) = $(NH_4)_2HAsO_4$ bildet sich, wenn zu einer konzentrierten wässerigen Arsensäurelösung soviel Salmiakgeist hinzugesetzt wird, bis ein Niederschlag sich bildet. Das auf diese Weise gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Arsensäure}}{H_3AsO_4} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} =$$
$$\underset{\text{Einfachsaures orthoarsensaures Ammonium}}{(NH_4)_2HAsO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

entstandene Salz fällt langsam in deutlichen Kristallen aus, welche in Wasser nicht leicht löslich sind. Beim Aufbewahren an der Luft verliert es Ammoniak und geht entsprechend der Gleichung:

Erkl. 630. Die Ammoniumsalze der Orthoarsensäure (H_3AsO_4) entsprechen genau den analogen Kaliumsalzen (vergl. Antw. auf Frage 76).

Erkl. 631. Ueber die drei verschiedenen Salze von der Orthoarsensäure siehe Bd. I, Antw. auf Frage 747.

Erkl. 632. Ueber die arsenigsauren Salze oder Arsenite im allgemeinen vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 741, sowie Erkl. 1958.

Erkl. 633. Das neutrale metaarsenigsaure Ammonium = NH_4AsO_2 wird nach *Luynes* in der Weise dargestellt, dass man eine wässerige Lösung von Arsentrioxyd bei etwa 70° mit Salmiakgeist neutralisiert. Entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wässerige Lösung von Arsentrioxyd}}{(As_2O_3 + H_2O)} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} =$$
$$\underset{\text{Neutrales metaarsenigsaures Ammonium}}{2NH_4AsO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

bildet sich hierbei neutrales metaarsenigsaures Ammonium. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in Form von Nadeln aus.

[1]) Siehe die Erkl. 630 und 631.
[2]) „ Erkl. 632.
[3]) „ „ 633.
[4]) „ „ 634.

$$(NH_4)_2HAsO_4 = (NH_4)H_2AsO_4 + NH_3$$

Einfachsaures orthoarsensaures Ammonium — Zweifachsaures orthoarsensaures Ammonium — Ammoniak

in das zweifachsaure Salz über.

2). Das **zweifachsaure orthoarsensaure Ammonium** oder zweifachsaure Ammonorthoarsenat = $(NH_4)H_2AsO_4$ bildet sich ausserdem noch, wenn der wässerigen Lösung des einfachsauren Salzes Arsensäurelösung zugesetzt wird:

$$(NH_4)_2HAsO_4 + H_3AsO_4 =$$

Einfachsaures orthoarsensaures Ammonium — Arsensäure

$$2(NH_4)H_2AsO_4$$

Zweifachsaures orthoarsensaures Ammonium

Auch dieses Salz ist durch seine deutliche Kristallisation charakterisiert; in Wasser ist es leicht löslich.

3). Das **neutrale orthoarsensaure Ammonium** oder Ammoniumarsenat = $(NH_4)_3AsO_4$ wird schliesslich in der Weise erhalten, dass man konzentrierte wässerige Lösungen des einfach- oder zweifachsauren Salzes mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt. Seine Bildung entspricht den Gleichungen:

$$(NH_4)_2HAsO_4 + (NH_3 + H_2O) =$$

Einfachsaures orthoarsensaures Ammonium — Salmiakgeist

$$(NH_4)_3AsO_4 + H_2O$$

Neutrales orthoarsensaures Ammonium — Wasser

$$(NH_4)H_2AsO_4 + 2(NH_3 + H_2O) =$$

Zweifachsaures orthoarsensaures Ammonium — Salmiakgeist

$$(NH_4)_3AsO_4 + 2H_2O$$

Neutrales orthoarsensaures Ammonium — Wasser

Es besitzt deutliche Kristallisation und ist von den drei Ammoniumsalzen der Orthoarsensäure am wenigsten löslich.

Erkl. 634. Auch ein gemischtes einfachsaures Natriumammoniumorthoarsenat von der Formel $NaNH_4HAsO_4$ ist bekannt.

Dasselbe bildet sich beim Neutralisieren einer wässerigen Lösung des zweifachsauren Natriumorthoarsenats (NaH_2AsO_4) mit Salmiakgeist gemäss der Gleichung:

$$NaH_2AsO_4 + (NH_3 + H_2O) =$$

Zweifachsaures orthoarsensaures Natrium — Salmiakgeist

$$NaNH_4HAsO_4 + H_2O$$

Einfachsaures Natriumammoniumorthoarsenat — Wasser

Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen in kristallisierter Form aus.

47). Ueber die Ammoniumsalze der Antimonsäuren.

Frage 174. Was ist über die Ammoniumsalze der Antimonsäuren zu bemerken?

Antwort. Eingehender untersucht sind die folgenden antimonsauren[1]) Ammoniumsalze:

a). NH_4SbO_3 = metaantimonsaures Ammonium,

b). $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7$ = saures pyroantimonsaures Ammonium.

1). Das **metaantimonsaure Ammonium** = NH_4SbO_3 bildet sich beim Erwärmen von Metaantimonsäure mit Salmiakgeist nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Metaantimonsäure}}{HSbO_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Metaantimonsaures Ammonium}}{NH_4SbO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

und fällt beim Eindampfen der so entstandenen Lösung als unlösliches, weisses, wasserhaltiges Pulver von der Zusammensetzung = $NH_4SbO_3 + 2H_2O$ aus.

2). Das **saure**[2]) **pyroantimonsaure Ammonium** = $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7$ wird erhalten, wenn man eine Lösung von Pyroantimonsäure mit Salmiakgeist in der Kälte längere Zeit stehen lässt und (nach einigen Wochen) wenig Alkohol hinzusetzt. Es wird hierdurch das ziemlich unbeständige[3]) wasserhaltige Salz von der Formel $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O$ ausgefällt. Seine Bildung verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyroantimonsäure}}{H_4Sb_2O_7} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Saures pyroantimonsaures Ammonium}}{(NH_4)_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O}$$

Erkl. 635. Ueber die Meta- und Pyroantimonsäure vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 783.

Erkl. 636. Das neutrale pyroantimonsaure Ammonium, welchem die Formel = $(NH_4)_4Sb_2O_7$ zukäme, ist in reiner Form noch nicht erhalten worden.

Erkl. 637. Das saure pyroantimonsaure Ammonium = $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7$ verwandelt sich beim Aufbewahren äusserst rasch, noch schneller bei gelindem Erhitzen in das schwerlösliche metaantimonsaure Ammonium = NH_4SbO_3 entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Saures pyroantimonsaures Ammonium}}{(NH_4)_2H_2Sb_2O_7} = \underset{\text{Metaantimonsaures Ammonium}}{2NH_4SbO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

---

[1]) Siehe Erkl. 635.
[2]) „ „ 636.
[3]) „ „ 637.

48). Ueber die borsauren Ammoniumsalze.

Frage 175. Was ist über die borsauren Ammoniumsalze bemerkenswert?

Antwort. Sicher bekannt sind nur folgende 2 Ammoniumborate[1]):

a). $(NH_4)_2B_4O_7$ = pyroborsaures Ammonium und

b). $(NH_4)_2B_8O_{13}$ = octoborsaures Ammonium.

1). Das **pyroborsaure** oder tetraborsaure **Ammonium** = $(NH_4)_2B_4O_7$ bildet sich beim Auflösen von Borsäure in warmem konzentrierten Salmiakgeist gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{4H_3BO_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Ammonium-pyroborat}}{(NH_4)_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{7H_2O}$$

Das so entstandene Pyroborat fällt, wenn obiges Reaktionsgemisch in einem verschlossenen Gefässe sich langsam abkühlt, in wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung = $(NH_4)_2B_4O_7 + 4H_2O$ aus. Es riecht stark ammoniakalisch und ist an der Luft äusserst unbeständig[2]), indem es unter Ammoniakverlust in (nicht weiter untersuchte) saure Salze übergeht.

2). Das **octoborsaure Ammonium**[3]) = $(NH_4)_2B_8O_{13}$ entsteht, wenn eine Auflösung von Borsäure in überschüssigem Ammoniak bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht wird. Beim eindampfen scheidet sich das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{8H_3BO_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Octoborsaures Ammonium}}{(NH_4)_2B_8O_{13}} + \underset{\text{Wasser}}{13H_2O}$$

gebildete Ammoniumoctoborat in farblosen rhombischen Kristallen aus, welche wasserhaltig sind und die Formel $(NH_4)_2B_8O_{13} + 6H_2O$ besitzen.

Im Gegensatz zum Pyroborat ist dieses Salz äusserst beständig. (Siehe Erkl. 641.)

[1]) Siehe Erkl. 638.
[2]) „ „ 639.
[3]) „ „ 640.

Erkl. 638. Ueber die Pyro- oder Tetraborsäure = $H_2B_4O_7$ vergl. Bd. I, Antw. auf Fr. 816.

Erkl. 639. Hervorzuheben ist, dass beim Eindampfen einer Lösung von Ammoniumpyroborat bei höherer Temperatur letzteres sich zersetzt und gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyro- oder tetraborsaures Ammonium}}{2(NH_4)_2B_4O_7} = \underset{\text{Octoborsaures Ammonium}}{(NH_4)_2B_8O_{13}} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in das sogenannte octoborsaure Ammonium = $(NH_4)_2B_8O_{13}$ verwandelt wird.

Erkl. 640. In gleicher Weise wie man sich die Pyroborsäure als durch Austritt von 5 Molekulen Wasser aus 4 Molekulen Orthoborsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{4H_3BO_3} - \underset{\text{Wasser}}{5H_2O} = \underset{\text{Pyro- oder Tetraborsäure}}{H_2B_4O_7}$$

entstanden denken kann[1]), muss man sich die hypothetische Octoborsäure aus 8 Molekulen Orthoborsäure durch Austritt von 11 Molekulen Wasser gebildet vorstellen, wie es der Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{8H_3BO_3} - \underset{\text{Wasser}}{11H_2O} = \underset{\text{Octoborsäure}}{H_2B_8O_{13}}$$

[1]) Siehe Bd. I, Erkl. 2110.

Erkl. 641. Da der Salmiakgeist sowie das kohlensaure Ammonium nur ganz geringe Mengen, selbst von frisch gefällter und nicht getrockneter Kieselsäure aufzulösen vermögen, so ist es bislang nicht gelungen, Ammonsalze der Kieselsäuren darzustellen.

b). Ueber die Metalle der alkalischen Erden, die sog. Erdalkalimetalle im allgemeinen.

Frage 176. Welche allgemeinen Eigenschaften sind für die Erdalkalimetalle charakteristisch?

Antwort. Die Metalle der alkalischen Erden (Erdalkalimetalle)[1]) sind sämtlich zweiwertig und spezifisch schwerer als Wasser. Im frischen Zustande[2]) besitzen sie Glanz, den sie an der Luft allmählich verlieren; jedoch ist die Affinität zum Sauerstoff bei ihnen schwächer als bei den Alkalimetallen. Gleich den letzteren vermögen sie das Wasser zu zersetzen. Die hierbei entstehenden Hydroxyde reagieren basisch, aber schwächer als die Alkalihydroxyde und sind, mit Ausnahme des Magnesiumoxydhydrats, in Wasser löslich. Abgesehen vom Baryumhydroxyd, welches in der Glühhitze beständig ist, zersetzen sich die Hydroxylverbindungen der Erdalkalimetalle bei höherer Temperatur in Oxyd und Wasser. Während die Salze der Alkalimetalle sich fast sämtlich und zwar sehr leicht in Wasser lösen, ist die Mehrzahl der Erdalkalimetallsalze in Wasser entweder unlöslich oder sehr schwer löslich[3]). Die kohlensauren Salze der Erdalkalimetalle sind bei höherer Temperatur nicht beständig, sondern gehen unter Kohlendioxydverlust in Oxyde über.

[1]) Siehe Erkl. 642.
[2]) „ „ 643.
[3]) „ „ 644.

Erkl. 642. Die Oxyde der vier Elemente Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium wurden früher als „alkalische Erden“ bezeichnet, weil dieselben in ihrem chemischen Verhalten einerseits den Alkalien, d. i. den Oxyden der Alkalimetalle, andererseits den eigentlichen Erden, d. i. den Oxyden der Erdmetalle gleichen. Auf obige Benennung ist dann weiter auch die Bezeichnung „Erdalkalimetalle oder Metalle der alkalischen Erden“ für die genannten vier Elemente zurückzuführen.

Erkl. 643. Isoliert wurden die vier Erdalkalimetalle in metallischem Zustande zuerst von *Davy* und zwar aus ihren Amalgamen.

Erkl. 644. Ein charakteristischer Unterschied zwischen den Erdalkalimetallen und den Alkalimetallen liegt besonders darin, dass die kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Salze der ersteren in Wasser völlig oder fast unlöslich sind, während die entsprechenden Salze der Alkalimetalle (mit Ausnahme des Lithiumkarbonats und -phosphats) gerade durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind.

I. Ueber das Baryum.

Symbol = Ba. Atomgewicht = 137. Zweiwertig.

1). Ueber die Darstellung des Baryums im allgemeinen.

Frage 177. Wie wird metallisches Baryum gewonnen?

Antwort. In metallischem Zustande wird das Baryum[1]) gewonnen[2]):

1). Mittelst des elektrischen Stromes aus Baryumchlorid, welches von demselben entsprechend der Gleichung:

$$BaCl_2 = Ba + Cl_2$$

Chlorbaryum Baryum Chlor

[1]) Siehe Erkl. 645.
[2]) „ „ 647.

Erkl 645. *Scheele* und *Hahn* haben zuerst gefunden, dass in dem natürlich vorkommenden schwefelsauren Baryum ein bis dahin unbekanntes Oxyd enthalten sei, welches die spezifische Schwere des Minerals bedingen müsse und das sie aus diesem Grunde „Schwererde“, Baryterde oder Baryt von dem griechischen *βαρύς* (barūs) = schwer nannten. 1808 gelang es *Davy*, das Metall selbst zu isolieren, welchem nun die Bezeichnung „Baryum“ gegeben wurde.

in seine Bestandteile Baryum und Chlor gespalten wird.

2). Durch Einwirkung von Kalium auf Baryumoxyd oder Chlorbaryum bei Rotglut gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Baryumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Kalium}}{2K} = \underset{\text{Baryum}}{Ba} + \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O}$$

$$\underset{\text{Baryumchlorid}}{BaCl_2} + \underset{\text{Kalium}}{2K} = \underset{\text{Baryum}}{Ba} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl}$$

3). Am bequemsten, wenn in eine gesättigte, wässerige, heisse Chlorbaryumlösung Natriumamalgam eingetragen und das hierbei nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumchlorid}}{BaCl_2} + \underset{\text{Natriumamalgam}}{(Hg_x + Na_2)} = \underset{\text{Baryumamalgam}}{(Hg_x + Ba)} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

entstehende Baryumamalgam im Wasserstoffstrome erhitzt wird. Letzteres zersetzt sich dabei gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumamalgam}}{(Hg_x + Ba)} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg_x} + \underset{\text{Baryum}}{Ba}$$

in seine Bestandteile: Quecksilber, das infolge seiner Flüchtigkeit verdampft, und Baryum, welches zurückbleibt.

Erkl. 646. Während das metallische Baryum in der Natur nicht vorkommt und auch nicht vorkommen kann, finden sich Verbindungen desselben ziemlich häufig; dahin gehören namentlich der Schwerspath (schwefelsaures Baryum) und der Witherit (kohlensaures Baryum). Ausserdem kommen noch die Doppelverbindungen: Barytocoelestin, das Gemisch von schwefelsaurem Baryum, Strontium und Calcium, sowie der Barytocalcit, ein aus kohlensaurem Baryum und Calcium bestehendes Mineral, natürlich vor. Von untergeordneter Bedeutung ist ferner das Hartmanganerz oder der Psilomelan von der Zusammensetzung $MnO + BaO + MnO_2$.

Erkl. 647. Das Baryumamalgam scheidet sich als eine weiche Masse ab, die mittelst Wassers zunächst von dem etwa anhängenden, bei der Reaktion entstandenen Kochsalz befreit wird und nach dem Trocknen direkt erhitzt werden kann. Die Temperatur darf, falls die Operation in Glasgefässen vorgenommen wird, nicht über Rotglut steigen, da sonst das Glas von dem gebildeten Baryum zersetzt wird.

2). Ueber die Eigenschaften des Baryums im allgemeinen.

Frage 178. Was für Eigenschaften besitzt das Baryum in metallischem Zustande?

Antwort. Das Baryum ist ein hellgoldgelbes, glänzendes Metall vom spezifischen Gewichte 3,6. Bei Rotglut schmilzt es unter Luftabschluss[1]), ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft oxydiert es sich rasch zu Baryumoxyd[2]) entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryum}}{2Ba} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Baryumoxyd}}{2BaO}$$

Das Wasser wird von demselben äusserst energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, indem nach der Gleichung:

Erkl. 648. Wird metallisches Baryum an der Luft bis zum Rotglühen erhitzt, so verbrennt es mit hellleuchtender rotgrüner Flamme zu Oxyd.

Erkl. 649. Da das Baryumoxyd begierig Wasser anzieht, solches in der Luft stets vorhanden ist, so wird das aus dem Metalle zunächst entstandene Oxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)_2}$$

weiter in Baryumhydroxyd verwandelt.

[1]) Siehe Erkl. 648. [2]) Siehe Erkl. 649.

$$Ba + 2\,H_2O = Ba(OH)_2 + H_2$$

Baryum	Wasser	Baryumhydroxyd	Wasserstoff

das Baryum als Hydroxyd in Lösung geht, während Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

---

49). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Sauerstoff.

Frage 179. Welche Sauerstoffverbindungen des Baryums sind bekannt?

Erkl. 650. Alle löslichen Verbindungen des Baryums sind starke Gifte. Als Gegenmittel bei Baryumvergiftungen sind verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze, wie Bittersalz oder Glaubersalz zu empfehlen.

Erkl. 651. Verbindungen des Baryums mit Wasserstoff sind bis jetzt nicht bekannt.

Erkl. 652. Ueber die Bezeichnung: Baryt und Baryterde vergl. Erkl. 646.

Erkl. 653. Das salpetersaure Baryum = $Ba(NO_3)_2$ schmilzt beim Erhitzen und verwandelt sich zunächst unter Abgabe von 2 Atomen Sauerstoff gemäss der Gleichung:

$$Ba(NO_3)_2 = Ba(NO_2)_2 + O_2$$

Salpetersaures Baryum	Salpetrigsaures Baryum	Sauerstoff

in salpetrigsaures Salz, welches weiter Sauerstoff verliert, allmälig wieder fest wird und zuletzt in Baryumoxyd übergeht entsprechend der Gleichung:

$$Ba(NO_2)_2 = BaO + 2\,NO + O$$

Salpetrigsaures Baryum	Baryumoxyd	Stickstoffmonoxyd	Sauerstoff

Das Erhitzen geschieht am besten in Platin- oder Porzellantiegeln, die jedoch nicht zu klein sein dürfen, da die Masse infolge der entweichenden Gase stark schäumt.

Handelt es sich darum, schnell in kleinen Mengen Baryumoxyd zu gewinnen, so benutzt man am zweckmässigsten das jodsaure Baryum, welches bedeutend leichter zersetzt wird, als das salpetersaure Salz.

Zur technischen Darstellung des Baryumoxyds dient ausschliesslich der kohlensaure Baryt und zwar der natürlich vorkommende Witherit, zu welchem nach dem Pulverisieren Steinkohlenteer oder Sägespäne hinzugesetzt werden. Letztere haben den Zweck, das abgespaltene Kohlendioxyd zu reduzieren und zwar zu Kohlenmonoxyd, welches keinerlei Verwandtschaft zum Baryumoxyd besitzt und sich daher mit demselben nicht mehr vereinigen kann.

Antwort. Dargestellt sind zwei Sauerstoffverbindungen[1]) des Baryums[2]):

a). Baryummonoxyd = BaO,

b). Baryumsuperoxyd = BaO_2.

1). Das **Baryummonoxyd**, der **Baryt**[3]) oder die **Baryterde**[3]) = BaO wird durch starkes Erhitzen gewisser sauerstoffreicher Baryumverbindungen, wie salpetersaures Baryum[4]) = $Ba(NO_3)_2$, jodsaures Baryum = $Ba(JO_3)_2$ und kohlensaures Baryum = $BaCO_3$, gemäss den Gleichungen:

$$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2\,NO + 3\,O$$

Salpetersaures Baryum	Baryumoxyd	Stickstoffmonoxyd	Sauerstoff

$$Ba(JO_3)_2 = BaO + J_2 + 5\,O$$

Jodsaures Baryum	Baryumoxyd	Jod	Sauerstoff

$$BaCO_3 = BaO + CO_2$$

Kohlensaures Baryum	Baryumoxyd	Kohlendioxyd

gewonnen.

Das Baryumoxyd ist eine hellgraue, amorphe, zerreibliche Masse, welche stark alkalisch schmeckt, ätzend wirkt und giftig ist. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt es. Mit Wasser[5]) und Kohlendioxyd vereinigt sich dasselbe äusserst lebhaft unter Erwärmung zu Baryumhydroxyd bezw. Baryumkarbonat gemäss den Gleichungen:

---

[1]) Siehe Erkl. 650.
[2]) „ „ 651.
[3]) „ „ 652.
[4]) „ „ 653.
[5]) „ „ 654.

Erkl. 654. Ebenfalls mit Alkohol vereinigt sich das Baryumoxyd zu festen Verbindungen, welche in demjenigen Teile der *Kleyer*schen Encyklopädie eingehender besprochen werden, welcher über die „organische Chemie“ handelt.

Erkl. 655. Da das durch Ueberleiten von Sauerstoff über schwach glühendes Baryumoxyd gewonnene Baryumhyperoxyd stets unverändertes Baryumoxyd enthält, also ein Gemisch von Baryumsuperoxyd und Baryummonoxyd darstellt, so muss das rohe Produkt noch gereinigt werden. Dies geschieht dadurch, dass man das letztere mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure einträgt, bis neutrale Reaktion eintritt. Entsprechend der Gleichung:

$$BaO_2 + BaO + 4HCl = H_2O_2 + 2BaCl_2 + H_2O$$

Baryumsuperoxyd, Baryumoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Baryumchlorid, Wasser

entsteht hierbei eine Lösung, in welcher neben Chlorbaryum Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist. Setzt man nun zu letzterer Lösung überschüssiges Barytwasser hinzu, so verwandelt sich das Wasserstoffsuperoxyd in Baryumsuperoxyd nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

Wasserstoffsuperoxyd, Baryumhydroxyd, Baryumsuperoxyd, Wasser

Dasselbe scheidet sich in glänzenden Schuppen ab, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung: $BaO_2 + 8H_2O$ besitzen. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich daraus leicht wasserfreies Baryumsuperoxyd in reiner Form gewinnen.

Erkl. 656. Es ist zu erwähnen, dass der beim Glühen von Baryumsuperoxyd entstandene Baryt beim langsamen Erkalten wieder Sauerstoff aufzunehmen vermag[1]) und zwar genau soviel als er vorher abgegeben hat d. h. er verwandelt sich gemäss der Gleichung:

$$BaO + O = BaO_2$$

Baryumoxyd, Sauerstoff, Baryumsuperoxyd

von selbst wieder in Baryumsuperoxyd. Aus diesem Grunde kann das Baryumsuperoxyd zur Gewinnung von beliebigen Mengen Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen, eine Reaktion, die sich also im Sinne der beiden Gleichungen:

$$BaO_2 = BaO + O$$

Baryumsuperoxyd, Baryumoxyd, Sauerstoff

$$BaO + O = BaO_2$$

Baryumoxyd, Sauerstoff (aus Luft), Baryumsuperoxyd

endlos fortsetzen lässt.

[1]) Siehe Erkl. 113, Bd. I.

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

Baryumoxyd, Wasser, Baryumhydroxyd

$$BaO + CO_2 = BaCO_3$$

Baryumoxyd, Kohlendioxyd, Kohlensaures Baryum

Es dient zur Gewinnung von Baryumsuperoxyd und Barythydrat („Barytwasser“).

2). Das **Baryumsuperoxyd** oder Baryumhyperoxyd $= BaO_2$ wird dargestellt durch Ueberleiten von Sauerstoff oder Luft über Baryummonoxyd[1]) welches in einer Porzellan- oder Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt wird. Gemäss der Gleichung:

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2$$

Baryumoxyd, Sauerstoff, Baryumsuperoxyd

verwandelt sich das Monoxyd unter Sauerstoffaufnahme in Superoxyd.

Das Baryumsuperoxyd ist in reiner Form ein weisses Pulver, während das aus Baryumoxyd durch Glühen gewonnene rohe Produkt eine harte, graugefärbte Masse darstellt. An der Luft ist es beständig. Bei starkem Glühen (oberhalb 400°) wird es entsprechend der Gleichung:

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

Baryumsuperoxyd, Baryumoxyd, Sauerstoff

unter Sauerstoffentwickelung in Baryumoxyd[2]) zurückverwandelt. Mit Wasser vereinigt es sich zu dem Hydrate: $BaO_2 + 8H_2O$, welches in glänzenden hexagonalen Tafeln kristallisiert. Von verdünnten Säuren z. B. Salzsäure wird das Baryumsuperoxyd unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nach der Gleichung:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$

Baryumsuperoxyd, Salzsäure, Baryumchlorid, Wasserstoffhyperoxyd

zerlegt. Mit konzentrierter Schwefelsäure setzt es sich unter Entwickelung von ozonhaltigem Sauerstoff zu Baryum-

[1]) Siehe Erkl. 655.
[2]) „ die Erkl. 656 und 657.

Erkl. 657. Indem das Baryumsuperoxyd bei höherer Temperatur Sauerstoff abgibt, wirkt es stark oxydierend. So vermag es beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre eine dem abgegebenen Sauerstoff entsprechende Menge Wasserstoff zu Wasser zu oxydieren, indem es selbst in Baryumoxyd übergeht, welches sich seinerseits mit dem Wasser zu Baryumhydroxyd vereinigt, entsprechend den Gleichungen:

$$BaO_2 + H_2 = BaO + H_2O$$

Baryum-superoxyd, Wasser-stoff, Baryum-oxyd, Wasser

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

Baryum-oxyd, Wasser, Baryum-hydroxyd

Aehnlich verhält es sich beim Erhitzen im Schwefeldioxyd- und Kohlenmonoxydgas. Beide Gase werden zum Teil oxydiert zu Schwefeltrioxyd bezw. Kohlendioxyd, die sich nur ihrerseits mit dem gebildeten Baryumoxyd zu schwefelsaurem bezw. kohlensaurem Baryum vereinigen.

sulfat um. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O + O$$

Baryum-superoxyd, Schwefel-säure, Schwefel-saures Baryum, Wasser, Aktiver Sauerstoff (Ozon)

---

50). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Wasserstoff und Sauerstoff, über das Baryumhydroxyd.

Frage 180. Was ist über die Verbindung des Baryums mit Sauerstoff und Wasserstoff anzuführen?

Erkl. 658. Wenn man Baryumoxyd mit wenig Wasser übergiesst, so bläht sich das erstere unter bedeutender Temperaturerhöhung rasch auf und zerfällt dabei in ein lockeres Pulver von Baryumhydroxyd. Sollte das Reaktionsprodukt breiig bleiben, was stets der Fall ist, wenn zuviel Wasser verwandt wurde, so kann man durch Erhitzen bis zum Rotglühen das überschüssige Wasser entfernen und auch so reines Barythydrat in Form eines lockeren Pulvers gewinnen.

Erkl. 659. Um z. B. salpetersaures Baryum in Baryumhydroxyd überzuführen, trägt man nach *Mohr* am zweckmässigsten in Natronlauge vom spezifischen Gewichte 1,1 die nach der Gleichung:

$$Ba(NO_3)_2 + 2NaOH = Ba(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Salpetersaures Baryum, Natriumhydrat, Baryumhydrat, Salpetersaures Natrium

erforderliche Menge salpetersaures Baryum ein, verdünnt darauf mit Wasser und filtriert durch ein Faltenfilter in eine Flasche, welche sofort fest verschlossen wird. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das nach obiger Gleichung entstandene Barythydrat in grossen Kristallen aus, von welchen man die überstehende Mutterlauge abgiesst und die nach einmaligem Waschen

Antwort. Das **Baryumhydroxyd, Barythydrat** oder der Aetzbaryt = $Ba(OH)_2$ bildet sich:

1). aus Baryumoxyd[1]) durch Wasseraufnahme gemäss der Gleichung:

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

Baryum-oxyd, Wasser, Baryum-hydroxyd

2). in konzentrierten Baryumsalzlösungen[2]) auf Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron nach folgender Gleichung:

$$Ba(NO_3)_2 + 2KOH = Ba(OH)_2 + 2KNO_3$$

Salpetersaures Baryum, Kaliumhydrat, Baryumhydrat, Salpetersaures Kalium

Das Baryumhydroxyd, welches wasserfrei ein weisses, lockeres Pulver darstellt, besitzt stark alkalische Reaktion, ist in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich[3]), schmilzt[4]) bei Rotglut un-

[1]) Siehe Erkl. 658.
[2]) „ „ 659.
[3]) „ „ 660 und 662.
[4]) „ „ 661.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

912. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 907. — Seite 209—224.

V. 2230



Vollständig gelöste



Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 907. — Seite 209—224.

Inhalt:

Stuttgart 1891.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle** Teile der **reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt **zunächst** den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord.**, **gleich berechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten **eine** vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale** lebendige Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer, Frankfurt a. M.** Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart **Die Verlagshandlung.**

mit wenig Wasser, um das anhängende bei der Reaktion gebildete salpetersaure Natrium zu entfernen, völlig rein sind.

In analoger Weise lässt sich aus Chlorbaryum Barythydrat gewinnen.

Erkl. 660. 1 Teil Barythydrat löst sich in 20 Teilen Wasser von 15°, dagegen in 3 Teilen siedenden Wassers.

Erkl. 661. Das Baryumhydroxyd verhält sich beim Schmelzen genau so wie die Alkalihydroxyde.

Erkl. 662. Aus einer bei Siedehitze gesättigten wässerigen Barythydratlösung scheidet sich das Baryumhydrat in wasserhaltigen quadratischen Tafeln von der Zusammensetzung: $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ aus.

Erkl. 663. Das Barythydrat dient hauptsächlich als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, mit welchem es sich gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Kohlensaures Baryum}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

zu unlöslichem und daher sich abscheidendem kohlensauren Baryum vereinigt. In der analytischen Chemie wird es ferner zum Ausfällen der Magnesiumverbindungen bei der Bestimmung der Alkalien benutzt.

zersetzt und erstarrt zu einer kristallinischen Masse. An der Luft absorbiert es sehr begierig Kohlendioxyd, wodurch es gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Kohlensaures Baryum}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in kohlensaures Baryum verwandelt wird. Es vermag, Säuren zu neutralisieren, indem es sich mit denselben zu Salzen umsetzt, z. B. vereinigt es sich mit Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

zu schwefelsaurem Baryum.

Das Baryumhydroxyd findet in den Laboratorien eine sehr vielseitige Anwendung, und zwar als wässerige Lösung, als sog. Barytwasser[1]).

[1]) Siehe Erkl. 663.

51). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Stickstoff und Sauerstoff.

Frage 181. Was ist über die Baryumsalze der Stickstoffsäuren hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften zu erwähnen?

Antwort. Genauer untersucht sind nur zwei salpetersaure Baryumsalze:

1). salpetrigsaures Baryum $= Ba(NO_2)_2$,

2). salpetersaures Baryum $= Ba(NO_3)_2$.

Von diesen wird

1). das **salpetrigsaure Baryum** oder Baryumnitrit $= Ba(NO_2)_2$ nach folgenden Methoden gewonnen:

a). durch Einleiten von Salpetrigsäuregas[1]) in Barytwasser, wobei folgende Umsetzung sich vollzieht:

$$\underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid}}{N_2O_3} = \underset{\text{Baryumnitrit}}{Ba(NO_2)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 664.

Erkl. 664. Bei der Darstellung des salpetrigsauren Baryums durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydriddämpfen in Barytwasser ist zu beachten, dass neben dem Nitrit auch Nitrat gebildet wird und zwar gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Baryumhydroxyd (Barytwasser)}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid}}{3N_2O_3} = \underset{\text{Salpetersaures Baryum}}{Ba(NO_3)_2} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{4NO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Da aber das Nitrat in Wasser sehr schwer löslich ist, beim Eindampfen der obigen Lösung zuerst auskristallisiert und sich durch Filtration vollständig beseitigen lässt, so eignet sich obige Methode dennoch am besten zur Gewinnung von salpetrigsaurem Baryum.

Erkl. 665. Die Ueberführung des Baryumnitrats in Baryumnitrit muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da ersteres zwei Atome Sauerstoff bei einer Temperatur abgibt, welche nur wenige Grade unter derjenigen Temperatur liegt, bei welcher das salpetrigsaure Baryum unter Sauerstoffabgabe in Baryumoxyd verwandelt wird, gemäss der Gleichung:

$$Ba(NO_2)_2 = BaO + 2NO + O$$

Salpetrigsaures Baryum, Baryumoxyd, Stickstoffmonoxyd, Sauerstoff

Da sich nun die Bildung von Baryumoxyd fast nie vermeiden lässt, so ist es zweckmässig, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser zu lösen, um so etwa entstandenes Baryumoxyd gemäss der Gleichung:

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

Baryumoxyd, Wasser, Baryumhydroxyd

in Baryumhydroxyd überzuführen, welches weiter durch Einleiten von Kohlendioxyd in unlösliches Baryumkarbonat verwandelt wird entsprechend der Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Baryumhydroxyd, Kohlendioxyd, Kohlensaures Baryum, Wasser

Nachdem man das Baryumkarbonat durch Filtration entfernt hat, dampft man das Filtrat ein und fällt zuletzt mit wenig Alkohol das salpetrigsaure Salz aus, welches nun absolut rein ist.

Erkl. 666. Die nebenstehenden Reaktionen 1—6 gelten für alle in Wasser löslichen Baryumsalze. Der Raumersparnis wegen werden später diese charakteristischen Umsetzungen nicht bei jedem einzelnen Barytsalze wiederholt.

Erkl. 667. Ammoniumhydroxyd oder Salmiakgeist vermag aus den in Wasser löslichen Baryumsalzen Baryumhydroxyd nicht abzuscheiden.

Erkl. 668. Das salpetrigsaure Baryum setzt sich entsprechend den folgenden Gleichungen um:

1). mit Natrium- und Kaliumhydroxyd:

$$Ba(NO_2)_2 + 2NaOH = Ba(OH)_2 + 2NaNO_2$$

Salpetrigsaures Baryum, Natriumhydrat, Baryumhydroxyd, Salpetrigsaures Natrium

2). mit kohlensaurem Natrium:

$$Ba(NO_2)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaNO_2$$

Salpetrigsaures Baryum, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Baryum, Salpetrigsaures Natrium

3). mit Dinatriumphosphat:

$$Ba(NO_2)_2 + Na_2HPO_4 = BaHPO_4 + 2NaNO_2$$

Salpetrigsaures Baryum, Dinatriumphosphat, Dibaryumphosphat, Salpetrigsaures Natrium

b). durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Baryum[1]), wobei letzteres einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und nach der Gleichung:

$$Ba(NO_3)_2 = Ba(NO_2)_2 + O_2$$

Salpetersaures Baryum, Salpetrigsaures Baryum, Sauerstoff

in salpetrigsaures Salz übergeht.

c). bei der Einwirkung von fein verteiltem Blei auf salpetersaures Baryum gemäss der Gleichung:

$$Ba(NO_3)_2 + 2Pb = Ba(NO_2)_2 + 2PbO$$

Salpetersaures Baryum, Blei, Salpetrigsaures Baryum, Bleioxyd

Das salpetrigsaure Baryum kristallisiert in wasserhaltigen hexagonalen Pyramiden von der Zusammensetzung: $Ba(NO_2)_2 + H_2O$. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. An der Luft ist es beständig und zeigt in wässeriger Lösung keine Neigung, durch Sauerstoffaufnahme in das salpetersaure Salz überzugehen.

Wie alle in Wasser löslichen Baryumsalze zeigt es eine Reihe charakteristischer Umsetzungen[2]). So wird das Baryumnitrit

1). von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd[3]) aus konzentrierten Lösungen in Form von Baryumhydroxyd ausgefällt[4]);

2). von Dinatriumkarbonat (Soda) in schwer lösliches, weisses Baryumkarbonat[5]) verwandelt;

3). von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) in weisses, unlösliches Dibaryumphosphat übergeführt[6]);

4). von pyrochromsaurem Kalium ($K_2Cr_2O_7$) zu gelbem, unlöslichen Baryumchromat umgesetzt[7]);

5). von Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiFl_6) in Form von weissem

[1]) Siehe Erkl. 665.
[2]) „ „ 666.
[3]) „ „ 667.
[4]) „ „ 668 unter 1).
[5]) „ „ 668 „ 2).
[6]) „ „ 668 „ 3).
[7]) „ „ 668 „ 4).

4). mit pyrochromsaurem Kalium:

$$Ba(NO_2)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = BaCrO_4 +$$

Salpetrigsaures Baryum, Pyrochromsaures Kalium, Wasser, Baryumchromat

$$H_2CrO_4 + 2KNO_2$$

Chromsäure, Salpetrigsaures Kalium

5). mit Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SiFl_6 = BaSiFl_6 + 2HNO_2$$

Salpetrigsaures Baryum, Kieselfluorwasserstoffsäure, Baryumkieselfluorid, Salpetrigsäure

6). mit Schwefelsäure:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_2$$

Salpetrigsaures Baryum, Schwefelsäure, Schwefelsaures Baryum, Salpetrigsäure

Erkl. 669. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0,03 Teile und bei 100° ungefähr 0,08 Teile Kieselfluorbaryum oder kieselfluorwasserstoffsaures Baryum.

Erkl. 670. Weil das Kieselfluorbaryum ($BaSiFl_6$) in Wasser sehr schwer löslich ist, kann man die Kieselfluorwasserstoffsäure benutzen, um Baryumsalze nachzuweisen. Die analogen Salze: Kieselfluorstrontium ($SrSiFl_6$) und Kieselfluorcalcium ($CaSiFl_6$) sind in Wasser leicht löslich.

Erkl. 671. Ueber den sogen. künstlichen, d. h. auf nassem Wege (durch Fällung) dargestellten kohlensauren Baryt vgl. Antw. auf Frage 182 und über den natürlichen kohlensauren Baryt vgl. Erkl. 675.

Erkl. 672. Das salpetersaure Baryum wird latein. = Baryum nitricum, Azotas baryticas; engl. = Nitrate of baryum und französ. = Azotate de baryte, Nitre barotique ou de terre pesante genannt.

Erkl. 673. 100 Teile Wasser von 20° lösen 9,2 Teile salpetersaures Baryum und die gleiche Menge kochenden Wassers vermag 32,2 Teile dieses Salzes aufzulösen.

schwerlöslichen Baryumkieselfluorid abgeschieden [1];

6). selbst in sehr verdünnten Lösungen durch wässerige Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum ausgeschieden [2].

2). Das **salpetersaure Baryum** oder Baryumnitrat = $Ba(NO_3)_2$ wird unter anderem gewonnen:

a). aus kohlensaurem Baryum, dem künstlichen oder dem in der Natur vorkommenden [3] Witherit, indem man dieselben pulverisiert, mit etwa 5 Teilen Wasser übergiesst und nun unter Erwärmen so lange verdünnte Salpetersäure hinzufügt, bis die Kohlendioxydentwickelung beendet ist. Hierbei bildet sich aus dem unlöslichen Karbonat nach der Gleichung:

$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 +$$

Kohlensaures Baryum, Salpetersäure, Salpetersaures Baryum, Kohlendioxyd

$$H_2O$$

Wasser

unter Entweichen von Kohlendioxyd salpetersaures Baryum, welches aus der filtrierten, heissen Lösung beim Erkalten auskristallisiert.

b). durch doppelte Umsetzung zwischen heissen konzentrierten Lösungen von Baryumchlorid und salpetersaurem Natrium:

$$BaCl_2 + 2NaNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

Baryumchlorid, Salpetersaures Natrium, Salpetersaures Baryum, Chlornatrium

Das salpetersaure Baryum [4] kristallisiert wasserfrei in Oktaedern, ist in Wasser schwerer löslich [5] als das salpetrigsaure Salz, in Weingeist aber ganz unlöslich. An der Luft ist es beständig. Es zeigt in Lösung alle die für Baryumsalze charakteristischen Reaktionen mit Natriumhydrat, Soda, Dinatriumphosphat u. s. w.

Das Baryumnitrat wird häufig in der

---

[1] Siehe Erkl. 668 unter 5) und die Erkl. 669 und 670.
[2] „ „ 668 unter 6).
[3] „ „ 671.
[4] „ „ 672.
[5] „ „ 673.

Feuerwerkerei zur Fabrikation gewisser Buntfeuer[1]) benutzt und dient in der Analyse bei bestimmten Fällungen als Reagens an Stelle des Chlorbaryums.

[1]) Siehe Erkl. 674.

Erkl. 674. Das sog. Grünfeuer wird z. B. durch Mischen von 6 Teilen Kaliumchlorat, 4 Teilen Schwefel und 12 Teilen Baryumnitrat dargestellt (siehe auch die Erkl. 157 und 766).

52). Ueber die Verbindung des Baryums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

Ueber das kohlensaure Baryum.

Frage 182. Was ist über die Darstellung und über die Eigenschaften des kohlensauren Baryums anzuführen?

Antwort. Das **kohlensaure Baryum** oder Baryumkarbonat[1]) = $BaCO_3$ entsteht unter anderem:

1). bei der Einwirkung von kohlensaurem Kalium oder Natrium[2]) auf wässerige Lösungen verschiedener Baryumsalze; aus einer Auflösung von Baryumchlorid z. B. wird mittelst Soda kohlensaures Baryum gefällt:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl$$

Baryum-chlorid	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Baryum	Chlornatrium

2). durch Vermischen heisser Lösungen von Schwefelbaryum[3]) und kohlensaurem Natrium, wobei sich folgende Reaktion vollzieht:

$$BaS + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2S$$

Schwefelbaryum	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Baryum	Schwefelnatrium

3). durch anhaltendes Schmelzen von Baryumsulfat[4]) mit Soda, wobei unter doppelter Umsetzung entsprechend der Gleichung:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Baryum	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Baryum	Schwefelsaures Natrium

neben schwefelsaurem Natrium Baryumkarbonat erhalten wird.

Das kohlensaure Baryum oder Baryumkarbonat bildet auf nassem Wege (nach 1 und 2 dargestellt) ein weisses, amor-

[1]) Siehe Erkl. 675.
[2]) „ „ 676.
[3]) „ „ 677.
[4]) „ „ 678.

Erkl. 675. In der Natur kommt der kohlensaure Baryt ziemlich verbreitet vor; als Mineral führt er die Bezeichnung: Witherit.

Erkl. 676. Weil das mittelst kohlensauren Kaliums oder Natriums gewonnene Baryumkarbonat hartnäckig Alkali zurückhält, ist es erforderlich, wenn es sich um die Darstellung eines absolut reinen Präparats handelt, zur Fällung Ammoniumkarbonat anzuwenden, welches in gleicher Weise entsprechend der Gleichung:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + 2NH_4Cl$$

Chlorbaryum	Kohlensaures Ammonium	Kohlensaures Baryum	Chlorammonium

aus löslichen Baryumsalzen kohlensaures Salz abscheidet.

Erkl. 677. Ueber das Schwefelbaryum oder Baryummonosulfid vergl. Antw. auf Frage 185 unter 1).

Erkl. 678. Das künstliche, ausgefällte schwefelsaure Baryum wird von Sodalösung in der Kälte nicht verändert, beim Kochen aber allmählig in Baryumkarbonat übergeführt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass letztere Umwandlung auch beim Kochen nicht eintritt, wenn in der Flüssigkeit Alkalisulfat (K_2SO_4 oder Na_2SO_4) in grösserer Menge gelöst ist. Der in der Natur vorkommende kristallisierte schwefelsaure Baryt dagegen setzt sich selbst beim anhaltenden Kochen mit Sodalösung nur sehr unvollkommen zu Karbonat um. Eine vollständige Umwandlung des Schwerspats lässt sich erst durch Zusammenschmelzen des fein pulverisierten Minerals mit dem 3—4fachen Gewicht an trockener Soda im Platintiegel erreichen.

phes Pulver, welches in Wasser fast vollkommen unlöslich ist[1]). Wie alle Karbonate wird es von Säuren zersetzt, indem gleichzeitig das Baryumsalz der betreffenden Säure entsteht. So wird es von Salzsäure nach der Gleichung:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Baryum	Chlorwasserstoffsäure	Chlorbaryum	Kohlendioxyd	Wasser

unter Entwickelung von Kohlendioxyd in Chlorbaryum übergeführt. Erst bei Weissglühhitze schmilzt es unter Abgabe von Kohlendioxyd und geht zum Teil nach der Gleichung:

$$BaCO_3 = BaO + CO_2$$

Kohlensaures Baryum	Baryumoxyd	Kohlendioxyd

in Baryumoxyd über.

Das Baryumkarbonat findet eine vielseitige Anwendung[2]). Trotz seiner Schwerlöslichkeit ist es giftig[3]).

[1]) Siehe Erkl. 679.
[2]) „ „ 680.
[3]) „ „ 681.

Erkl. 679. *Fresenius* gibt an, dass 1 Teil kohlensaures Baryum sich erst in 14137 Teilen Wasser von 20° zu lösen vermag.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass sich die Löslichkeit des Baryumkarbonats bedeutend vergrössert, wenn in dem zur Auflösung dienenden Wasser gewisse Salze, besonders Ammonsalze oder freies Kohlendioxyd, gelöst sind.

Erkl. 680. Das Baryumkarbonat dient als Ausgangsmaterial bei der Darstellung aller möglichen Baryumverbindungen. In der analytischen Chemie dient es zur Bestimmung des Eisens in gewissen Fällen (siehe Erkl. 683).

Erkl. 681. Auch das Baryumkarbonat wirkt, in den Magen gebracht, giftig, da es von der im Magensafte enthaltenen Salzsäure gelöst und in giftiges Baryumchlorid verwandelt wird. Das Baryumkarbonat dient daher vielfach als Rattengift.

53). Ueber die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen, über die Haloidsalze des Baryums.

Frage 183. Was ist über die Baryumsalze der Halogenwasserstoffsäuren bemerkenswert?

Antwort. In gleicher Weise, wie die Alkalimetalle, vermag auch das Baryum sich mit den Halogenen zu folgenden Verbindungen zu vereinigen:

a). Chlorbaryum $= BaCl_2$,
b). Brombaryum $= BaBr_2$,
c). Jodbaryum $= BaJ_2$,
d). Fluorbaryum $= BaFl_2$.

1). Das **Chlorbaryum** oder Baryumchlorid $= BaCl_2$ [1]) wird unter anderem gewonnen[2]):

a). durch Zersetzung von kohlensaurem Baryum mittelst Salzsäure entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 682.
[2]) „ „ 683.

Erkl. 682. Das Chlorbaryum führt noch folgende Bezeichnungen: lateinisch = Baryum chloratum, Chloretum barii, Baryta muriatica; französ. = Chlorure de baryum, Terre pesante salée, Sel marin barotique; engl. = Chloride of baryum.

Erkl. 683. Von den für die Gewinnung von Baryumchlorid angegebenen Methoden wird diejenige am häufigsten benutzt, bei welcher man von dem kohlensauren Baryum ausgeht. Als solchen verwendet man den natürlich vorkommenden Witherit. Man trägt das sorgfältig pulverisierte Mineral bis zum Beginne der neutralen Reaktion in schwach erwärmte, verdünnte

Salzsäure ein. Hierbei bildet sich unter Kohlendioxydentwickelung Baryumchlorid, welches durch Eindampfen der eventuell filtrierten Lösung in reiner Form gewonnen wird.

Man kann sogar rohe Salzsäure benutzen, da die in solcher enthaltene Eisenchloride leicht zu beseitigen sind. Zunächst wird das Eisenchlorid durch das Baryumkarbonat direkt in unlösliches Eisentrihydroxyd verwandelt entsprechend der Gleichung:

$2FeCl_3$	+ $3BaCO_3$	+ $3H_2O$	= $2Fe(OH)_3$ +	$3BaCl_2$	+ $3CO_2$
Eisentrichlorid	Kohlensaures Baryum	Wasser	Eisentrihydroxyd	Chlorbaryum	Kohlendioxyd

Das Eisenchlorür, falls solches vorhanden ist, kann man durch Zusatz von Chlorwasser gemäss der Gleichung:

$2FeCl_2$	+ Cl_2	= $2FeCl_3$
Eisenchlorür	Chlor	Eisentrichlorid

in Eisentrichlorid überführen, welches ebenfalls in unlösliches Trihydroxyd übergeht und sich nach der Zersetzung des Baryumkarbonats aus der entstandenen Chlorbaryumlösung durch Filtration beseitigen lässt.

Erkl. 684. Das kristallisierte Chlorbaryum verliert sein Kristallwasser schon bei 100°; das wasserfreie Salz nimmt aber äusserst rasch beim Liegen an der Luft genau die gleiche Wassermenge wieder auf.

Erkl. 685. 100 Teile Wasser lösen bei 15° etwa 43 Teile, bei 100° ungefähr 59 Teile Baryumchlorid.

$BaCO_3$	+ $2HCl$	= $BaCl_2$	+ CO_2	+ H_2O
Kohlensaures Baryum	Chlorwasserstoffsäure	Baryumchlorid	Kohlendioxyd	Wasser

b). ebenfalls mittelst Salzsäure aus Schwefelbaryum:

BaS	+ $2HCl$	= $BaCl_2$	+ H_2S
Schwefelbaryum	Chlorwasserstoffsäure	Baryumchlorid	Schwefelwasserstoff

c). durch Zusammenschmelzen von Baryumsulfat mit entwässertem Chlorcalcium, wobei im Sinne der nachfolgenden Gleichung:

$BaSO_4$	+ $CaCl_2$	= $BaCl_2$	+ $CaSO_4$
Schwefelsaures Baryum	Chlorcalcium	Chlorbaryum	Schwefelsaures Calcium (Gips)

ein Gemisch von Chlorbaryum und schwefelsaurem Calcium (Gips) erhalten wird.

Das Chlorbaryum kristallisiert[1]) aus Wasser in wasserhaltigen, grossen, rhombischen, luftbeständigen Tafeln von der Zusammensetzung: $BaCl_2 + 2H_2O$. Es besitzt schwach salzigen, brechenerregenden Geschmack und wirkt, wie alle löslichen Baryumsalze, äusserst giftig. In Wasser ist es leicht[2]), in Alkohol schwer löslich.

Entwässert bildet das Baryumchlorid eine weisse Masse, welche erst bei starker Rotglut schmilzt und dann beim Erkalten durchsichtig bleibt.

Es zeigt alle die Reaktionen, welche für die löslichen Baryumsalze charakteristisch sind. In den Laboratorien findet es häufige Anwendung; so dient es in wässeriger Lösung zum Nachweis der Schwefelsäure, welche selbst in äusserster Verdünnung von diesem Reagens in weisses unlösliches und daher sich ausscheidendes Baryumsulfat verwandelt wird:

H_2SO_4	+ $BaCl_2$	= $BaSO_4$	+ $2HCl$
Schwefelsäure	Baryumchlorid	Schwefelsaures Baryum	Salzsäure

2). Das **Brombaryum** oder Baryumbromid = $BaBr_2$ lässt sich gewinnen:

---

[1]) Siehe Erkl. 684.
[2]) „ „ 685.

a). durch Eintragen von pulverisiertem Baryumkarbonat in verdünnte Bromwasserstoffsäure:

$$BaCO_3 + 2HBr = BaBr_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Baryum, Bromwasserstoffsäure, Baryumbromid, Kohlendioxyd, Wasser

b). bei der Einwirkung von Brom auf Barytwasser, wobei gemäss der Gleichung:

$$6Br_2 + 6Ba(OH)_2 = 5BaBr_2 + Ba(BrO_3)_2 + 6H_2O$$

Brom, Barythydrat, Brombaryum, Bromsaures Baryum, Wasser

neben Wasser bromsaures Baryum[1]) und Baryumbromid entstehen.

Das Brombaryum scheidet sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen in wasserhaltigen, an der Luft beständigen, rhombischen Tafeln ab, welche die Zusammensetzung: $BaBr_2 + 2H_2O$ besitzen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich[2]). Auch dieses Salz zeigt alle für lösliche Baryumsalze charakteristischen Reaktionen.

3). Das **Jodbaryum** oder Baryumjodid[3]) = BaJ_2 entsteht, analog dem Brombaryum, beim Eintragen von feingepulvertem kohlensaurem Baryum in wässerige Jodwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:

$$BaCO_3 + 2HJ = BaJ_2 + CO_2 + H_2O$$

Baryumkarbonat, Jodwasserstoffsäure, Baryumjodid, Kohlendioxyd, Wasser

Es kristallisiert aus konzentrierten wässerigen Lösungen ebenfalls in grossen, rhombischen Tafeln von der Zusammensetzung[4]): $BaJ_2 + 2H_2O$. An der Luft ist es nicht beständig, sondern verwandelt sich langsam, indem es Kohlendioxyd aufnimmt, unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit in kohlensaures Baryum:

$$BaJ_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2HJ$$

Jodbaryum, Kohlendioxyd, Wasser, Kohlensaures Baryum, Jodwasserstoffsäure

[1]) Siehe Erkl. 686.
[2]) „ „ 687.
[3]) „ „ 688.
[4]) „ „ 689.

Erkl. 686. Das bei der Einwirkung von Brom auf Barytwasser entstehende bromsaure Baryum kann gleichfalls in Baryumbromid verwandelt werden, da es bei höherer Temperatur seinen gesamten Sauerstoff abgibt gemäss der Gleichung:

$$Ba(BrO_3)_2 = BaBr_2 + 3O_2$$

Bromsaures Baryum, Baryumbromid, Sauerstoff

Erkl. 687. 100 Teile Wasser lösen bei 20° 104 Teile Baryumbromid und 149 Teile bei 100°.

Erkl. 688. Im allgemeinen sind die Jodverbindungen der alkalischen Erdmetalle am leichtesten löslich unter den Haloidsalzen der letzteren.

Erkl. 689. Die analogen Strontium- und Calciumfluoride ($SrFl_2$ und $CaFl_2$) kristallisieren wasserfrei.

Gleich dem Bromid ist auch das Jodid in Wasser und Alkohol leicht löslich [1].

4). Das **Fluorbaryum** oder Baryumfluorid = $BaFl_2$ wird gewonnen:

entweder durch Neutralisieren von Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryum:

$$BaCO_3 + 2\,HFl = BaFl_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Baryum, Fluorwasserstoffsäure, Baryumfluorid, Kohlendioxyd, Wasser

oder durch Sättigen von Flusssäure mit Barytwasser:

$$2\,HFl + Ba(OH)_2 = BaFl_2 + 2\,H_2O$$

Fluorwasserstoffsäure, Baryumhydroxyd, Baryumfluorid, Wasser

Das Fluorbaryum stellt ein weisses, körniges Kristallpulver dar und ist durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser [2]) gegenüber den anderen Haloidsalzen des Baryums charakterisiert. Dasselbe ist sehr beständig und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bis zum Glühen erhitzt werden.

[1]) Siehe Erkl. 690.
[2]) „ „ 691.

Erkl. 690. Von dem Chlor-, Brom- und Jodbaryum sind auch sog. basische Salze bekannt, welche bei der Einwirkung von Barythydrat auf das betreffende Halogensalz unter Zusatz von nur wenig Wasser dargestellt worden sind. Ihre Bildung entspricht den Gleichungen:

$$Ba(OH)_2 + BaCl_2 = 2\,BaCl.OH$$

Baryumhydroxyd, Baryumchlorid, Basisches Baryumchlorid

$$Ba(OH)_2 + BaBr_2 = 2\,BaBr.OH$$

Baryumhydroxyd, Baryumbromid, Basisches Baryumbromid

$$Ba(OH)_2 + BaJ_2 = 2\,BaJ.OH$$

Baryumhydroxyd, Baryumjodid, Basisches Baryumjodid

Erkl. 691. In Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorbaryum leicht löslich.

54). Ueber die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Baryumsalze der Halogenoxysäuren.

Frage 184. Was ist über die wichtigsten Baryumsalze der Halogenoxysäuren zu bemerken?

Antwort. Von Interesse sind die folgenden Baryumsalze der Halogenoxysäuren [1]):

a). Chlorsaures Baryum = $Ba(ClO_3)_2$,
b). Ueberchlorsaures Baryum = $Ba(ClO_4)_2$,
c). Bromsaures Baryum = $Ba(BrO_3)_2$,
d). Jodsaures Baryum = $Ba(JO_3)_2$.

1). Das **chlorsaure Baryum** oder Baryumchlorat = $Ba(ClO_3)_2$ wird dargestellt [2]) durch Sättigen von Chlorsäure mittelst Baryumkarbonats entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 692.
[2]) „ „ 693.

Erkl. 692. Unterchlorigsaures Baryum = $Ba(ClO)_2$ ist bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isoliert.

Chlorigsaures Baryum = $Ba(ClO_2)_2$ soll beim Neutralisieren von Chlorigsäure mittelst Barytwasser sich bilden gemäss der Gleichung:

$$2\,HClO_2 + Ba(OH)_2 = Ba(ClO_2)_2 + 2\,H_2O$$

Chlorigsäure, Baryumhydroxyd („Barytwasser"), Chlorigsaures Baryum, Wasser

Wegen seiner überaus grossen Löslichkeit in Wasser konnte es bis jetzt nicht aus dem Reaktionsprodukte abgeschieden werden.

$$2HClO_3 + BaCO_3 = Ba(ClO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Chlorsäure, Baryumkarbonat, Chlorsaures Baryum, Kohlendioxyd, Wasser

Es kristallisiert unter Lichtentwickelung in wasserhaltigen, monoklinen, an der Luft beständigen[1]) Kristallen von der Zusammensetzung: $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf etwa 120° entweicht das gesamte Kristallwasser, bei höherer Temperatur verliert es langsam seinen Sauerstoff, indem es schliesslich in Baryumchlorid übergeht, wie es der Gleichung entspricht:

$$Ba(ClO_3)_2 = BaCl_2 + 3O_2$$

Chlorsaures Baryum, Baryumchlorid, Sauerstoff

Beim schnellen Erhitzen explodiert[2]) es sehr energisch. Wird es mit leicht entzündbaren Substanzen gemischt, so lässt es sich, wie das analoge Kaliumsalz, durch Druck oder Stoss ebenfalls zum Explodieren bringen, wobei es sich unter Ausstrahlung eines grünen Lichts zersetzt.

2). Das **überchlorsaure Baryum** oder Baryumperchlorat $= Ba(ClO_4)_2$ entsteht beim Neutralisieren von Ueberchlorsäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryum gemäss der Gleichung:

$$2HClO_4 + Ba(OH)_2 = Ba(ClO_4)_2 + 2H_2O$$

Ueberchlorsäure, Baryumhydroxyd, Ueberchlorsaures Baryum, Wasser

und kristallisiert in langen, sechsseitigen, an der Luft zerfliessenden[3]) Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

3). Das **bromsaure Baryum** oder Baryumbromat[4]) $= Ba(BrO_3)_2$ wird in glatter Weise durch Vermischen von Barytwasser mit überschüssigem Brom erhalten, wobei entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 694.
[2]) „ „ 695.
[3]) „ „ 696.
[4]) „ „ 697.

Erkl. 693. Die sonst übliche Methode zur Darstellung von Chloraten, d. h. Einleiten von Chlor in die Lösung des entsprechenden Hydroxyds, ist für das Baryumchlorat nicht geeignet, da die nach der Gleichung:

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 = 5BaCl_2 + Ba(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

Baryumhydroxyd, Chlor, Baryumchlorid, Chlorsaures Baryum, Wasser

entstehenden Salze: Baryumchlorid und -chlorat in Wasser fast gleich löslich und in Alkohol fast gleich unlöslich sind, weswegen eine Trennung des letzteren von dem gleichzeitig entstandenen Chlorbaryum nicht möglich ist.

Erkl. 694. Chlorsaures Strontium und Calcium sind an der Luft nicht beständig, sondern zerfliessen äusserst leicht.

Erkl. 695. Das chlorsaure Baryum dient ausser zur Reindarstellung von Chlorsäure noch zur Fabrikation gewisser Buntfeuer in der Feuerwerkerei.

Erkl. 696. Die überchlorsauren Salze des Strontiums und Calciums zerfliessen gleichfalls beim Liegen an feuchter Luft.

Erkl. 697. Unterbromigsaures Baryum $= Ba(BrO)_2$ und bromigsaures Baryum $= Ba(BrO_2)_2$ sind in reiner Form nicht bekannt.

$$6Ba(OH)_2 + 6Br_2 = Ba(BrO_3)_2 + 5BaBr_2 + 6H_2O$$

Barymhydrat, Brom, Bromsaures Baryum, Brombaryum, Wasser

als Nebenprodukte Baryumbromid und Wasser entstehen.

Es kristallisiert aus Wasser in wasserhaltigen, monoklinen, vierseitigen Säulen. welche die Zusammensetzung: $Ba(BrO_3)_2 + H_2O$ besitzen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in warmem dagegen ziemlich leicht löslich. Für sich allein erhitzt, verpufft es nicht; auf glühende Kohlen geworfen, explodiert es mit grüner Flamme.

4). Das **jodsaure Baryum** oder Baryumjodat = $Ba(JO_3)_2$ bildet sich beim Eintragen von Jod [1]) in konzentriertes Barytwasser:

$$6Ba(OH)_2 + 6J_2 = Ba(JO_3)_2 + 5BaJ_2 + 6H_2O$$

Baryumhydrat (Barytwasser), Jod, Jodsaures Baryum, Jodbaryum, Wasser

Aus seinen wässerigen Lösungen fällt es in Form eines weissen, körnigen Pulvers nieder, während es aus verdünnter Salpetersäure in monoklinen Tafeln kristallisiert. Sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser ist es schwer löslich. Beim Glühen zerfällt es nach *Rammelsberg* unter stürmischer Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Jod in Pentabaryumperjodat [2]) entsprechend der Gleichung:

$$5Ba(JO_3)_2 = Ba_5J_2O_{12} + 8J + 9O_2$$

Jodsaures Baryum, Pentabaryumperjodat, Jod, Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 698.
[2]) „ „ 699.

Erkl. 698. Aus der wässerigen Lösung, welche nach dem Abfiltrieren des jodsauren Baryums erhalten wird und hauptsächlich Jodbaryum enthält, lässt sich noch eine weitere Menge jodsaures Baryum gewinnen, nämlich durch Einleiten von Chlor, welches unter Mitwirkung des Wassers das Baryumjodid zu -jodat oxydiert entsprechend der Gleichung:

$$BaJ_2 + 6Cl_2 + 6H_2O = Ba(JO_3)_2 + 12HCl$$

Jodbaryum, Chlor, Wasser, Jodsaures Baryum, Chlorwasserstoffsäure

Erkl. 699. Das Pentabaryumperjodat = $Ba_5J_2O_{12}$ leitet sich von der fünfbasischen Orthohyperjodsäure = H_5JO_6 ab. Ausserdem existiert noch das der Mesohyperjodsäure = H_3JO_5 entsprechende mesohyperjodsaure Baryum oder Dibaryumperjodat von der Formel = $Ba_3(JO_5)_2$.
Indessen haben diese Baryumsalze keinerlei praktische Bedeutung.

55). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Schwefel, über die Sulfide des Baryums.

Frage 185. Was ist über die Schwefelverbindungen des Baryums zu bemerken?

Antwort. Die beiden Elemente: Schwefel und Baryum vermögen sich in ver-

schiedenen Verhältnissen zu vereinigen zu den folgenden Verbindungen[1]):

a). Einfachschwefelbaryum $= BaS$,

b). Dreifachschwefelbaryum $= BaS_3$,

c). Vierfachschwefelbaryum $= BaS_4$.

1). Das **Einfachschwefelbaryum, Baryumsulfuret**[2]) oder Baryummonosulfid $= BaS$ wird technisch durch Glühen von Baryumsulfat[3]) mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen gewonnen. Es bildet sich hierbei unter Kohlenstoffmonoxydentwickelung gemäss der Gleichung:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

Schwefelsaures Baryum, Kohlenstoff, Baryummonosulfid, Kohlenstoffmonoxyd

Nach dieser Methode bereitet stellt das Schwefelbaryum eine amorphe[4]), weisse oder gelbliche, zuweilen von beigemengter Kohle schwarzgefärbte Masse dar, welche sich in Wasser unter Zersetzung in Baryumhydrosulfid und Barythydrat auflöst:

$$2BaS + 2H_2O = Ba(SH)_2 + Ba(OH)_2$$

Schwefelbaryum, Wasser, Baryumhydrosulfid, Barythydrat

Von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt, indem es in das Salz der betreffenden Säure übergeführt wird; so setzt es sich z. B. mit verdünnter Salzsäure im Sinne der nachfolgenden Gleichung um:

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$$

Schwefelbaryum, Chlorwasserstoffsäure, Chlorbaryum, Schwefelwasserstoff

Das Baryumsulfid[5]) wird im grossen vielfach dargestellt, weil es ein bequemes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Baryumpräparaten bildet.

2). Das **Dreifachschwefelbaryum** oder Baryumtrisulfid $= BaS_3$ wird am einfachsten durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen Baryummonosulfid mit 1 Gewichtsteil Schwefel erhalten:

Erkl. 700. Die Sulfide der Erdalkalimetalle sind den Alkalimetallsulfiden analog und existieren in Form von Mono- und Polysulfiden. Ausserdem gibt es die dem Monosulfid entsprechenden Thiohydrate oder Sulfhydrate. — Ein Fünffachschwefelbaryum $= BaS_5$, welches in wässeriger Lösung existieren soll, ist bis jetzt noch nicht in fester Form dargestellt worden.

Erkl. 701. Das Einfachschwefelbaryum wird latein. = Baryum sulphuratum, engl. = Sulfure of baryum und französ. = Sulfure de baryum genannt.

Erkl. 702. Nach einer von *Liebig* angegebenen Vorschrift verfährt man zur Gewinnung von Einfachschwefelbaryum am zweckmässigsten so, dass man den pulverisierten und geschlemmten Schwerspat mit $^1/_4$ seines Gewichts an Kohlenpulver und $^1/_8$ seines Gewichts an Mehl mischt, dann etwas Wasser zusetzt und aus der entstandenen breiigen Masse Kugeln formt. Nach dem Trocknen derselben legt man sie in einen Windofen auf eine Schicht Holzkohlen und bedeckt sie gleichfalls mit Holzkohlen. Darauf bringt man die Masse zum Glühen und lässt schliesslich langsam erkalten.

Jetzt benutzt man meistens an Stelle der teueren Holzkohlen die weit billigeren Steinkohlen und anstatt des Mehls Steinkohlenteer, wodurch die gleiche Wirkung erzielt wird.

Erkl. 703. Unter gewissen Bedingungen lässt sich das Einfachschwefelbaryum auch in kristallisierter Form gewinnen. Es ist dann wasserhaltig, besitzt die Zusammensetzung: $BaS + 6H_2O$ und bildet farblose, sechsseitige Nadeln.

Erkl. 704. Die dem Baryummonosulfid entsprechende Selenverbindung $= BaSe$ ist ebenfalls dargestellt worden. Es wird analog dem ersteren gewonnen und besitzt auch die gleichen Eigenschaften wie dieses.

---

[1]) Siehe Erkl. 700.
[2]) „ „ 701.
[3]) „ „ 702.
[4]) „ „ 703.
[5]) „ „ 704.

$$BaS + S_2 = BaS_3$$
Baryum-monosulfid, Schwefel, Baryum-trisulfid

und hinterbleibt nach dem Abdestillieren des überschüssigen Schwefels als gelbliche flüssige Masse.

Es ist in viel Wasser unter Zersetzung löslich [1]. Beim Glühen [2] zerfällt es entsprechend der Gleichung:

$$BaS_3 = BaS + S_2$$
Baryum-trisulfid, Baryum-monosulfid, Schwefel

in Baryummonosulfid. und Schwefel.

3). Das **Vierfachschwefelbaryum** oder Baryumtetrasulfid $= BaS_4$ bildet sich unter anderem ausser nach der in Erkl. 705 angegebenen Weise auch beim Erhitzen von Einfachschwefelbaryum mit überschüssigem Schwefel in Wasser:

$$BaS + S_3 = BaS_4$$
Baryum-monosulfid, Schwefel, Baryum-tetrasulfid

Dasselbe kristallisiert [3] in roten, rhombischen, nur bei Luftabschluss beständigen Prismen, welche 1 Molekul Wasser enthalten, also die Zusammensetzung: $BaS_4 + H_2O$ besitzen. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich gelb. Auf etwa 300° langsam erhitzt, zerfällt es unter Abgabe von Schwefel in Trisulfid:

$$BaS_4 = BaS_3 + S$$
Baryum-tetrasulfid, Baryum-trisulfid, Schwefel

[1] Siehe Erkl. 705.
[2] „ „ 706.
[3] „ „ 707.

Erkl. 705. Dass beim Auflösen des Dreifachschwefelbaryums in Wasser Zersetzung stattfindet, lässt sich nach *Schöne* daran erkennen, dass aus einer heissen, wässerigen Trisulfidlösung beim Erkalten sich zuerst farbloses, kristallisiertes Monosulfid von der Formel $BaS + 6H_2O$, dann Tetrasulfid $= BaS_4 + H_2O$ in gelbroten Nadeln und zuletzt ein gemischtes Salz, in welchem Mono- und Tetrasulfid enthalten ist, ausscheidet.

Erkl. 706. Das Baryumtrisulfid schmilzt bei 400° unter allmählicher Abgabe von Schwefel zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen sich vollständig zersetzt und schliesslich als Monosulfid erstarrt.

Erkl. 707. Aus Wasser lässt sich das Vierfach-Schwefelbaryum unzersetzt umkristallisieren.

56). Ueber die Verbindung des Baryums mit Schwefel und Wasserstoff.

Ueber das Baryumsulfhydrat.

Frage 186. Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des Baryumsulfhydrats bemerkenswert?

Antwort. Das **Baryumsulfhydrat** [1] $= Ba(SH)_2$ bildet sich:

a). beim Behandeln von Schwefelbaryum mit heissem Wasser:

[1] Siehe Erkl. 708.

Erkl. 708. Das Baryumsulfhydrat führt auch noch die Bezeichnung: Baryumthiohydrat, Baryumhydrosulfid und Schwefelwasserstoffbaryum. Letztere Bezeichnung ist darauf zurückzuführen, dass man diese Verbindung als aus 2 Molekulen Schwefelwasserstoff bestehend auffassen kann, in denen je 1 Atom Wasserstoff durch Baryum ersetzt ist gemäss den Formeln:

$$\begin{matrix} HSH \\ HSH \end{matrix} \qquad Ba\begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}$$

2 Molekule Schwefelwasserstoff — Baryumsulfhydrat (Schwefelwasserstoffbaryum)

Erkl. 709. Beim längeren Aufbewahren an der Luft zersetzt sich das Baryumsulfhydrat vollständig entsprechend der Gleichung:

$$2Ba(SH)_2 + O_8 = BaSO_4 + BaS_2O_3 + H_2S + H_2O$$

Baryumsulfhydrat, Sauerstoff, Baryumsulfat, Unterschwefligsaures Baryum, Schwefelwasserstoff, Wasser

zu schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Baryum.

$$2BaS + 2H_2O = Ba(SH)_2 + Ba(OH)_2$$

Baryummonosulfid, Wasser, Baryumsulfhydrat, Barythydrat

b). beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine wässerige Auflösung von Baryumhydroxyd („Barytwasser“):

$$Ba(OH)_2 + 2H_2S = Ba(SH)_2 + 2H_2O$$

Baryumhydrat, Schwefelwasserstoff, Baryumsulfhydrat, Wasser

Das Baryumsulfhydrat kristallisiert beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen in vierseitigen, wasserhaltigen Säulen, ist in Wasser leicht, in Alkohol äusserst schwer löslich. Es ist nicht sehr beständig[1]) und zersetzt sich beim Glühen nach der Gleichung:

$$Ba(SH)_2 = BaS + H_2S$$

Baryumsulfhydrat, Baryumsulfid, Schwefelwasserstoff

in Baryummonosulfid und Schwefelwasserstoff.

[1]) Siehe Erkl. 709.

57). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Schwefel und Sauerstoff.

Frage 187. Was ist über die Baryumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren anzuführen?

Antwort. Von den verschiedenen schwefelsauren[1]) Salzen des Baryums sind folgende als besonders wichtig hervorzuheben:

a). $BaSO_3$ = schwefligsaures Baryum
b). $BaSO_4$ = schwefelsaures „
c). BaS_2O_3 = unterschwefligsaures Baryum
d). BaS_2O_6 = dithionsaures „
e). BaS_3O_6 = trithionsaures „
f). BaS_4O_6 = tetrathionsaures „
g). BaS_5O_6 = pentathionsaures „

1). Das **schwefligsaure Baryum** oder Baryumsulfit[2]) = $BaSO_3$ entsteht unter anderem[3]):

Erkl. 710. Von den analogen selensauren Salzen sind genauer untersucht: das selenigsaure Baryum = $BaSeO_3$ und das selensaure Baryum = $BaSeO_4$. Ihre Darstellung und Eigenschaften entsprechen denen des schwefligsauren bezw. schwefelsauren Baryums.

Erkl. 711. Die schwefligsauren Salze der Erdalkalimetalle sind nur in neutraler Form bekannt.

Erkl. 712. Nach *Birnbaum* und *Wittich* lässt sich schwefligsaures Baryum rationell darstellen, indem man über sog. Baryt (Baryumoxyd), welcher auf ca. 230° erhitzt ist, trockenes Schwefeldioxydgas leitet:

$$SO_2 + BaO = BaSO_3$$

Schwefeldioxyd, Baryumoxyd, Schwefligsaures Baryum

[1]) Siehe Erkl. 710.
[2]) „ „ 711.
[3]) „ „ 712.

a). durch doppelte Umsetzung zwischen schwefligsaurem Natrium und salpetersaurem Baryum:

$$Na_2SO_3 + Ba(NO_3)_2 = BaSO_3 + 2NaNO_3$$

Schwefligsaures Natrium	Salpetersaures Baryum	Schwefligsaures Baryum	Salpetersaures Natrium

b). beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, in welchem feingepulverter kohlensaurer Baryt suspendiert ist. Dieser verwandelt sich hierbei unter Kohlendioxydentwickelung entsprechend der Gleichung:

$$BaCO_3 + SO_2 = BaSO_3 + CO_2$$

Kohlensaures Baryum	Schwefeldioxyd	Schwefligsaures Baryum	Kohlendioxyd

in schwefligsaures Baryum um.

Das Baryumsulfit kristallisiert aus heissem Wasser in hexagonalen Prismen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Beim Erhitzen unter Luftabschluss zerfällt es nach der Gleichung:

$$4BaSO_3 = 3BaSO_4 + BaS$$

Schwefligsaures Baryum	Schwefelsaures Baryum	Baryumsulfid (Schwefelbaryum)

in schwefelsaures Baryum und Schwefelbaryum.

2). Das **schwefelsaure Baryum** oder Baryumsulfat[1]) = $BaSO_4$ entsteht im allgemeinen stets, wenn Schwefelsäure löslichen Baryumverbindungen zugesetzt wird[2]). So bildet es sich:

a). auf Zusatz von Schwefelsäure zu Barytwasser nach der Gleichung:

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2O$$

Baryumhydrat (Barytwasser)	Schwefelsäure	Schwefelsaures Baryum	Wasser

b). beim Vermischen von verdünnter Schwefelsäure mit Chlorbaryum oder anderen in Wasser löslichen Baryumsalzen im Sinne folgender Gleichung:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Chlorbaryum	Schwefelsäure	Baryumsulfat	Salzsäure

[1]) Siehe die Erkl. 713 und 714.
[2]) „ Erkl. 715.

Erkl. 713. In der Natur findet sich der schwefelsaure Baryt ziemlich häufig. Als Mineral führt er die Bezeichnung: Schwerspat (lateinisch = Spathum ponderosum). Von den übrigen Benennungen des Baryumsulfats sind zu erwähnen: latein. = Baryum sulfuricum, Baryta sulfurica; engl. = Baryte sulfate, Heavy spath; französ. = Sulfate de baryte, Spath pesant.

Erkl. 714. *Fresenius* hat auch ein saures schwefelsaures Baryumsalz dargestellt; dasselbe entsteht nach demselben durch Auflösen des neutralen Sulfats in heisser, konzentrierter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 = BaH_2(SO_4)_2$$

Baryumsulfat	Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Baryum

Dieses saure Salz enthält stets 1 Molekul Wasser. — Auch das pyroschwefelsaure Baryum, BaS_2O_7, ist bekannt. Dasselbe hat aber nur wissenschaftliches Interesse.

Erkl. 715. Es ist besonders bei analytischen Arbeiten zu berücksichtigen, dass aus kalten Lösungen der schwefelsaure Baryt stets in äusserst feiner Verteilung ausfällt und in dieser Form sich gar nicht abfiltrieren lässt, da derselbe durch die Poren der Filter hindurchdringt. Man muss deshalb das Baryumsulfat immer in der Wärme ausfällen, zweckmässig bei Gegenwart einer indifferenten Säure, z. B Salzsäure oder Salpetersäure. Erhitzt man schliesslich unter öfterem Umrühren noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird das Baryumsulfat grobkörniger, so dass man es dann leicht direkt abfiltrieren kann.

c). Ausserdem lässt es sich erhalten, wenn man kohlensaures Baryum längere Zeit in einer Lösung von schwefelsauren Alkalien suspendiert stehen lässt:

$$BaCO_3 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2CO_3$$

Kohlensaures Baryum — Schwefelsaures Natrium — Schwefelsaures Baryum — Kohlensaures Natrium

Das schwefelsaure Baryum ist in Wasser fast unlöslich [1]), in einigen konzentrierten Säuren etwas leichter löslich. In ausgefälltem Zustande lässt es sich durch Kochen mit kohlensaurem Natron (Soda) langsam in Baryumkarbonat überführen:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Baryum — Kohlensaures Natrium (Soda) — Kohlensaures Baryum — Schwefelsaures Natrium

Leichter findet diese Umwandlung beim Schmelzen des Baryumsulfats mit kohlensaurem Alkali statt. Wird es mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen vermischt geglüht, so wird es gemäss der Gleichung:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

Schwefelsaures Baryum — Kohlenstoff — Baryumsulfid — Kohlenstoffmonoxyd

zu Schwefelbaryum reduziert.

Sowohl das künstliche als auch das natürliche Baryumsulfat finden vielfach wichtige Anwendung [2]).

3). Das **unterschwefligsaure Baryum** oder Baryumthiosulfat $= BaS_2O_3$ entsteht [3]) am leichtesten bei der Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf essigsaures Baryum in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + Ba(C_2H_3O_2)_2 = BaS_2O_3 + 2NaC_2H_3O_2$$

Unterschwefligsaures Natrium — Essigsaures Baryum — Unterschwefligsaures Baryum — Essigsaures Natrium

Beim Eindampfen der so entstandenen Lösung, schneller auf Zusatz von Alkohol, scheidet sich dasselbe in weissen Nadeln

[1]) Siehe Erkl. 716.
[2]) „ „ 717.
[3]) „ „ 718.

Erkl. 716. *Fresenius* hat experimentell festgestellt, dass 1 Teil schwefelsaurer Baryt zu seiner Auflösung 400 000 Teile Wasser erfordert. Derselbe fand ferner, dass aber die Löslichkeit dieses Sulfats bei Gegenwart gewisser Salze bedeutend grösser wird. Zu letzteren gehört besonders das salpetersaure Ammonium. Auch in einigen konzentrierten Säuren (Salz- und Salpetersäure) ist der schwefelsaure Baryt etwas löslich.

Erkl. 717. Der in der Natur vorkommende Schwerspat wird behufs weiterer Verwendung zunächst auf Mühlen gemahlen und bildet nach dem Schlemmen einen wichtigen Handelsartikel in der Mineralfarbenindustrie. Gleichfalls findet der künstliche, auf nassem Wege aus Baryumsalzlösungen mit Schwefelsäure abgeschiedene schwefelsaure Baryt als Farbe Anwendung. Beide kommen entweder als äusserst fein pulverisierte Masse oder in Form eines 20—30 % Wasser enthaltenden Breies auf den Markt unter den verschiedensten Bezeichnungen, wie: Permanentweiss (französisch = Blanc fixe), ferner Barytweiss etc. Es wird vielfach als Ersatz für Bleiweiss benutzt, da es nicht giftig ist und nicht, wie jenes, leicht schwärzlich anläuft, wiewohl es dasselbe nicht hat verdrängen können, da seine Deckkraft bedeutend geringer ist. Fast ausschliesslich wird es in der Tapetenfabrikation, in der Papierindustrie als Beschwerungsmittel und zur Herstellung der sog. Kartons verwandt. Aber auch als Verfälschungsmittel, besonders zum Beschweren, wird der gemahlene natürlich vorkommende Schwerspat in betrügerischer Absicht in grossem Massstabe verwandt und zu diesem Zwecke in bedeutenden Massen in Belgien und anderen Ländern eingeführt. Selbst bei der Verfälschung von Mehl und anderen Nahrungsmitteln haben sich gewissenlose Spekulanten des Schwerspats bedient.

Erkl. 718. Auch beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Natriumthiosulfat und Baryumchlorid scheidet sich das gemäss der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + BaCl_2 = BaS_2O_3 + 2NaCl$$

Thioschwefelsaures Natrium — Chlorbaryum — Thioschwefelsaures Baryum — Chlornatrium

entstandene Baryumthiosulfat als kristallisierter Niederschlag aus.

oder Blättchen aus, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung: $BaS_2O_3 + H_2O$ besitzen. Beim Erhitzen entweicht das Kristallwasser und das wasserfreie Produkt erleidet bei höherer Temperatur nach *Rammelsberg* Zersetzung, indem Schwefelbaryum, schwefelsaures und schwefligsaures Baryum neben Schwefel gebildet werden, gemäss der Gleichung:

$$6BaS_2O_3 = BaS + 3BaSO_4 + 2BaSO_3 + 6S$$

Unterschwefligsaures Baryum = Schwefelbaryum + Schwefelsaures Baryum + Schwefligsaures Baryum + Schwefel

Erkl. 719. Alle polythionsauren Erdalkalimetallsalze sind leicht löslich und kristallisieren gut.

4). Das **unterschwefelsaure** oder dithionsaure **Baryum** [1]) = BaS_2O_6 bildet sich in glatter Weise durch Umsetzung zwischen dithionsaurem Manganoxydul und Baryumhydroxyd (Barytwasser) entsprechend der Gleichung:

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

Dithionsaures Manganoxydul + Baryumhydroxyd (Barytwasser) = Dithionsaures Baryum + Manganoxydulhydrat

Erkl. 720. Werden die wässerigen Lösungen des dithionsauren Baryums langsam verdunsten gelassen, so kristallisiert das 4 Molekule Wasser enthaltende Salz in monoklinen Nadeln aus.

Das dithionsaure Baryum kristallisiert mit 2 oder mit 4 Molekulen Wasser [2]). Ersteres Salz scheidet sich beim Erkalten heiss gesättigter, wässeriger Lösungen ab [3]) und bildet rhombische, an der Luft verwitternde Kristalle.

Erkl. 721. In Wasser ist das unterschwefelsaure Baryum leicht löslich und zeigt daher alle jene für in Wasser lösliche Baryumsalze charakteristischen Reaktionen.

Beim Erhitzen verliert es Schwefeldioxyd und geht gemäss der Gleichung:

$$BaS_2O_6 = BaSO_4 + SO_2$$

Dithionsaures Baryum = Schwefelsaures Baryum + Schwefeldioxyd

in schwefelsaures Salz über.

Es findet hauptsächlich zur Darstellung der übrigen unterschwefelsauren Salze Anwendung.

4). Das **trithionsaure Baryum** = BaS_3O_6 wird leicht durch Neutralisieren von Tri-

[1]) Siehe Erkl. 719.
[2]) „ „ 720.
[3]) „ „ 721.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis
der bis jetzt erschienenen Hefte

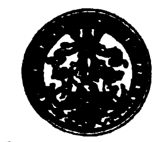
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

913. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 912. — Seite 225—240.

V. 2230



Vollständig gelöste

Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 912. — Seite 225—240.

Inhalt:

Stuttgart 1891.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, da **dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der reinen und **angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord.,** gleichberechtigten **höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden und Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

thionsäure mit Baryumkarbonat erhalten nach der Gleichung:

$$H_2S_3O_6 + BaCO_3 = BaS_3O_6 + CO_2 + H_2O$$

Trithionsäure, Baryumkarbonat, Trithionsaures Baryum, Kohlendioxyd, Wasser

Auf Zusatz von vielem Alkohol fällt es in glänzenden Blättchen aus, welche Kristallwasser enthalten und von der Zusammensetzung: $BaS_3O_6 + 2H_2O$ sind. In Wasser ist es leicht löslich. Wenn dasselbe in wässeriger Lösung erhitzt wird, so zersetzt es sich rasch nach der Gleichung:

$$BaS_3O_6 = BaSO_4 + SO_2 + S$$

Trithionsaures Baryum, Schwefelsaures Baryum, Schwefeldioxyd, Schwefel

in schwefelsaures Baryum unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefeldioxyd.

5). Das **tetrathionsaure Baryum** $= BaS_4O_6$ wird am einfachsten durch Sättigen einer konzentrierten Lösung von dithionigsaurem Baryum mit Jod [1]) nach folgender Gleichung erhalten:

$$2BaS_2O_3 + J_2 = BaS_4O_6 + BaJ_2$$

Dithionigsaures Baryum, Jod, Tetrathionsaures Baryum, Jodbaryum

Auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich aus wässerigen Lösungen in schönen Kristalltafeln aus. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich.

6). Das **pentathionsaure Baryum** $= BaS_5O_6$ entsteht beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Pentathionsäure mittelst Baryumkarbonats entsprechend der Gleichung:

$$H_2S_5O_6 + BaCO_3 = BaS_5O_6 + CO_2 + H_2O$$

Pentathionsäure, Baryumkarbonat, Pentathionsaures Baryum, Kohlendioxyd, Wasser

und wird von Alkohol in Form von glänzenden, tetragonalen Prismen abgeschieden, welche 3 Molekule Kristallwasser enthalten [2]).

[1]) Siehe Erkl. 722. [2]) Siehe Erkl. 723.

Erkl. 722. Um unterschwefligsaures Baryum in tetrathionsaures Salz überzuführen, verreibt man ersteres mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei und trägt in denselben so lange Jod ein, als dessen Farbe noch verschwindet. Zunächst geht das dithionigsaure Salz in Lösung, dann scheidet sich tetrathionsaures Salz als flockiger Niederschlag aus. Man wäscht nun den Brei mit Alkohol aus; dieser löst das überschüssige Jod und das entstandene Jodbaryum, so dass tetrathionsaures Salz, welches in Alkohol schwer löslich ist, zurückbleibt.

Erkl. 723. Auch selenigsaures Baryum $= BaSeO_3$ und selensaures Baryum $= BaSeO_4$ sind dargestellt. Diese Barytsalze bieten aber kein besonderes Interesse.

58). Ueber die Baryumsalze der Phosphorsäuren, die Baryumphosphate.

Frage 188. Was ist über die wichtigeren Baryumphosphate hinsichtlich ihrer Darstellung und ihrer Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden phosphorsauren Baryumsalze [1]):

a). Neutrales orthophosphorsaures Baryum . . = $Ba_3P_2O_8$,

b). Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum = $BaHPO_4$,

c). Zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum = $BaH_4P_2O_8$,

d). Pyrophosphorsaures Baryum . . . . . = $Ba_2P_2O_7$,

e). Phosphorigsaures Baryum . . . . . = $BaHPO_3$,

f). Unterphosphorigsaures Baryum . . . . = $Ba(H_2PO_2)_2$,

g). Neutrales unterphosphorsaures Baryum . . = $BaPO_3$.

1). Das **neutrale orthophosphorsaure Baryum** = $Ba_3P_2O_8$ entsteht:

a). aus tertiärem phosphorsaurem Natrium [2]) durch Umsetzung mittelst Chlorbaryum entsprechend der Gleichung:

$$2Na_3PO_4 + 3BaCl_2 = Ba_3P_2O_8 + 6NaCl$$

Tertiäres phosphorsaures Natrium	Baryumchlorid	Neutrales phosphorsaures Baryum	Chlornatrium

b). durch Einwirkung von Chlorbaryum auf einfachsaures orthophosphorsaures Baryum in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung:

$$2BaHPO_4 + BaCl_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 2HCl$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum	Baryumchlorid	Neutrales orthophosphorsaures Baryum	Chlorwasserstoffsäure

Das Salz [3]) ist in Wasser fast unlöslich und enthält stets Wasser, welches selbst durch Erhitzen auf 200° nicht vollständig entweicht.

Erkl. 724. Die alkalischen Erdmetalle bilden mit der Orthophosphorsäure drei verschiedene Salze:

1). neutrale, 2). einfachsaure, 3). zweifachsaure — von der allgemeinen Formel: $m_3P_2O_8$, $mHPO_4$, $mH_4P_2O_8$

Von diesen orthophosphorsauren Salzen sind allgemein die neutralen in Wasser unlöslich, die einfachsauren schwer, dagegen die zweifachsauren Salze leichter löslich.

Erkl. 725. Ueber das tertiäre orthophosphorsaure Natrium (Na_3PO_4) vergl. Antw. auf Frage 150.

Erkl. 726. Kleinere Mengen von neutralem orthophosphorsaurem Baryum oder Tribaryumphosphat lassen sich in der Weise gewinnen, dass man zu einer Lösung von Dinatriumphosphat Chlorbaryumlösung hinzusetzt Hierbei scheidet sich zunächst einfachsaures orthophosphorsaures Baryum oder Dibaryumphosphat aus entsprechend der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = BaHPO_4 + 2NaCl$$

Dinatriumphosphat	Chlorbaryum	Dibaryumphosphat	Chlornatrium

Dieses Dibaryumphosphat ist nun in verdünnter Salzsäure unter Bildung von zweifachsaurem Baryum oder Monobaryumphosphat löslich gemäss der Gleichung:

$$2BaHPO_4 + 2HCl = Ba(H_2PO_4)_2 + BaCl_2$$

Dibaryumphosphat	Chlorwasserstoffsäure	Monobaryumphosphat	Chlorbaryum

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniumhydroxyd (Salmiakgeist) zu dieser Lösung von Monobaryumphosphat und Chlorbaryum scheidet sich schliesslich im Sinne der Gleichung:

$$3Ba(H_2PO_4)_2 + 3BaCl_2 + 12(NH_3 + H_2O) =$$

Monobaryumphosphat	Chlorbaryum	Ammoniumhydroxyd

$$2Ba_3(PO_4)_2 + 2(NH_4)_3PO_4 + 6NH_4Cl + 12H_2O$$

Tribaryumphosphat	Ammoniumphosphat	Salmiak	Wasser

Tribaryumphosphat aus.

[1]) Siehe Erkl. 724.
[2]) „ „ 725.
[3]) „ „ 726.

Erkl. 727. Auch durch Kochen von neutralem orthophosphorsaurem Baryum mit einer wässerigen Lösung von Orthophosphorsäure kann das einfachsaure Salz erhalten werden entsprechend der Gleichung:

$$Ba_3P_2O_8 + H_3PO_4 = 3\,BaHPO_4$$

Neutrales orthophosphorsaures Baryum — Orthophosphorsäure — Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum

Erkl. 727a. Weil das einfachsaure orthophosphorsaure Baryum sich bei Gegenwart gewisser Salze in Wasser verhältnismässig leicht löst, kann man es nicht in der analytischen Chemie zur Abscheidung der Phosphorsäure benutzen.

Erkl. 728. Ausserdem bildet sich auch zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum beim Versetzen des einfachsauren orthophosphorsauren Baryums mit Orthophosphorsäurelösung nach der Gleichung:

$$BaHPO_4 + H_3PO_4 = Ba(H_2PO_4)_2$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum — Phosphorsäure — Zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum

Erkl. 729. Die metaphosphorsauren Baryumsalze sind weniger genau untersucht. Das monometaphosphorsaure Baryum = $Ba(PO_3)_2$ ist in der Weise zu gewinnen, dass man eine Auflösung von kohlensaurem Baryum in gewöhnlicher Phosphorsäure auf etwa 310° erhitzt. Die hierbei sich vollziehende Reaktion nimmt folgenden Verlauf:

$$BaCO_3 + 2\,H_3PO_4 = Ba(PO_3)_2 + CO_2 + 3\,H_2O$$

Kohlensaures Baryum — Orthophosphorsäure — Monometaphosphorsaures Baryum — Kohlendioxyd — Wasser

Es bildet eine weisse, pulverförmige, in Wasser und verdünnten Säuren lösliche Masse, welche nur von konzentrierter Schwefelsäure zersetzt wird.

2). Das **einfachsaure orthophosphorsaure Baryum** = $BaHPO_4$, welches sich in glatter Weise bei der Einwirkung von Chlorbaryumlösung auf Dinatriumphosphatlösung gemäss der Gleichung:

$$BaCl_2 + Na_2HPO_4 = BaHPO_4 + 2\,NaCl$$

Chlorbaryum — Dinatriumorthophosphat — Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum — Chlornatrium

bildet [1]), scheidet sich meist in Kristallkörnern aus, welche in Wasser allein sehr schwer, aber bei Gegenwart bestimmter Salze leicht löslich sind. Von Chlorwasserstoffsäure wird das einfachsaure orthophosphorsaure Baryum in zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum übergeführt.

3). Das **zweifachsaure orthophosphorsaure Baryum** = $Ba(H_2PO_4)_2$ wird beim Auflösen des einfachsauren orthophosphorsauren Baryums in Chlorwasserstoffsäure [2]) nach folgender Gleichung erhalten:

$$2\,BaHPO_4 + 2\,HCl = Ba(H_2PO_4)_2 + BaCl_2$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum — Chlorwasserstoffsäure — Zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum — Baryumchlorid

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, besitzt saure Reaktion und ist nicht sehr beständig, da es sich schon mit viel Wasser wieder in einfachsaures Salz und gewöhnliche Orthophosphorsäure spaltet gemäss der Gleichung:

$$Ba(H_2PO_4)_2 = BaHPO_4 + H_3PO_4$$

Zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum — Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum — Orthophosphorsäure

4). Das **pyrophosphorsaure Baryum** [3]) = $Ba_2P_2O_7$ wird bei der Einwirkung von Chlorbaryum auf pyrophosphorsaures Natrium in wässeriger Lösung entsprechend der Gleichung:

---

[1]) Siehe die Erkl. 727 und 727a.
[2]) „ Erkl. 728.
[3]) „ „ 729.

$$Na_4P_2O_7 + 2BaCl_2 = Ba_2P_2O_7 + 4NaCl$$

Pyrophosphorsaures Natrium	Baryumchlorid	Pyrophosphorsaures Baryum	Chlornatrium

gewonnen.

Dasselbe bildet eine amorphe, in Wasser nicht, in verdünnten Säuren aber lösliche Masse.

Erkl. 730. Ueber die phosphorige Säure vergl. Antwort auf Frage 709 Bd. I.

5). Das **neutrale phosphorigsaure Baryum**[1]) $= BaHPO_3$ entsteht beim Vermischen der Lösungen von neutralem phosphorigsaurem Ammonium und Chlorbaryum im Sinne folgender Gleichung:

$$(NH_4)_2HPO_3 + BaCl_2 = BaHPO_3 + 2NH_4Cl$$

Neutrales phosphorigsaures Ammonium	Chlorbaryum	Neutrales phosphorigsaures Baryum	Chlorammonium

Es ist in kristallisierter Form noch nicht erhalten, sondern scheidet sich immer in Form einer Kruste aus. In Wasser ist es schwer löslich.

Erkl. 731. Die Bildung von unterphosphorigsaurem Baryum ist bereits in Erkl. 1884 Bd. I besprochen.

6). Das **unterphosphorigsaure Baryum**[2]) $= Ba(H_2PO_2)_2$ bildet sich beim Erhitzen von Barytwasser mit Phosphor, bis die Phosphorwasserstoffentwickelung beendigt ist. Es entsteht hierbei nach folgender Gleichung:

$$3Ba(OH)_2 + 8P + 6H_2O = 3Ba(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$$

Baryumhydrat (Barytwasser)	Phosphor	Wasser	Unterphosphorigsaures Baryum	Phosphorwasserstoff

Auf Zusatz von Alkohol zu obigem Reaktionsgemische scheidet es sich in Form von glänzenden Nadeln aus, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung: $Ba(H_2PO_2)_2 + H_2O$ besitzen. In Wasser ist es leicht löslich. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser, beim Glühen findet totale Zersetzung statt, indem sich nach *Rammelsberg* gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 730.
[2]) „ „ 731.

Erkl. 732. Auch das saure unterphosphorsaure Baryum = $BaH_2(PO_3)_2$ ist bekannt. Dasselbe kann entweder durch Einwirkung von Baryumchlorid auf saures unterphosphorsaures Natrium in heisser, wässeriger Lösung gemäss der Gleichung:

$$2NaHPO_3 + BaCl_2 = BaH_2(PO_3)_2 + 2NaCl$$

Saures unterphosphorsaures Natrium, Chlorbaryum, Saures unterphosphorsaures Baryum, Chlornatrium

gewonnen werden oder durch Verdunstenlassen einer Auflösung von neutralem unterphosphorsaurem Baryum in Unterphosphorsäure, wobei es sich im Sinne folgender Gleichung bildet:

$$BaPO_3 + H_2PO_3 = BaH_2(PO_3)_2$$

Neutrales unterphosphorsaures Baryum, Unterphosphorsäure, Saures unterphosphorsaures Baryum

Dieses Salz, welches gut kristallisiert und in Wasser schwer löslich ist, zersetzt sich aber sehr leicht in neutrales Salz und freie Unterphosphorsäure.

$$13Ba(H_2PO_2)_2 = 6Ba_2P_2O_7 + Ba(PO_3)_2 +$$

Unterphosphorigsaures Baryum, Pyrophosphorsaures Baryum, Metaphosphorsaures Baryum

$$4H_2O + 12PH_3 + 4H_2$$

Wasser, Phosphorwasserstoff, Wasserstoff

neben pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Baryum Phosphorwasserstoff und Wasserstoff bilden.

7). Das **neutrale unterphosphorsaure Baryum** [1]) = $BaPO_3$ lässt sich bequem durch Umsetzung zwischen unterphosphorsaurem Natrium und Chlorbaryum im Sinne folgender Gleichung erhalten:

$$Na_2PO_3 + BaCl_2 = BaPO_3 + 2NaCl$$

Unterphosphorsaures Natrium, Chlorbaryum, Unterphosphorsaures Baryum, Chlornatrium

Es bildet ein in Wasser schwer lösliches Kristallpulver und geht beim Erhitzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in pyrophosphorsaures Salz über:

$$2BaPO_3 + O = Ba_2P_2O_7$$

Unterphosphorsaures Baryum, Sauerstoff, Pyrophosphorsaures Baryum

[1]) Siehe Erkl. 732

59). Ueber die Baryumsalze der Arsen- und Arsenigsäuren.

Frage 189. Was ist über die Arsen- und arsenigsauren Baryumsalze bemerkenswert?

Antwort. Von der Orthoarsensäure (H_3AsO_4) sind drei Baryumsalze näher bekannt:

a). $Ba_3(AsO_4)_2$ = neutrales orthoarsensaures Baryum
b). $BaHAsO_4$ = einfachsaures orthoarsensaures Baryum
c). $BaH_4(AsO_4)_2$ = zweifachsaures orthoarsensaures Baryum

und von der (hypothetischen) Arsenigsäure, der sogen. Metaarsenigsäure = $HAsO_2$, das Salz:

$Ba(AsO_2)_2$ = neutrales metaarsenigsaures Baryum [1]).

[1]) Siehe Erkl. 733.

Erkl. 733. Das metaarsenigsaure Baryum = $Ba(AsO_2)_2$ kann durch Zersetzung von metaarsenigsaurem Kalium mit Chlorbaryum nach der Gleichung:

$$2KAsO_2 + BaCl_2 = Ba(AsO_2)_2 + 2KCl$$

Metaarsenigsaures Kalium, Chlorbaryum, Metaarsenigsaures Baryum, Chlorkalium

gewonnen werden und scheidet sich aus seinen wässerigen Lösungen auf Zusatz von Weingeist in Form von weissen Flocken aus.

Dieses Salz ist aber nicht näher untersucht.

1). Das **neutrale orthoarsensaure Baryum** = $Ba_3(AsO_4)_2$ entsteht unter anderem[1]) bei der Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf eine wässerige Arsensäurelösung gemäss der Gleichung:

$$3Ba(OH)_2 + 2H_3AsO_4 = Ba_3(AsO_4)_2 + 6H_2O$$

Barymhydrat (Barytwasser), Orthoarsensäure, Orthoarsensaures Baryum, Wasser

Es ist eine weisse kristallinische Substanz, die in Wasser nicht, in Säuren aber leicht löslich ist.

Erkl. 734. Auch auf Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum zu einer wässerigen Auflösung von arsensaurem Natrium wird neutrales orthoarsensaures Baryum erhalten:

$$3BaCl_2 + 2Na_3AsO_4 = Ba_3(AsO_4)_2 + 6NaCl$$

Chlorbaryum, Orthoarsensaures Natrium, Orthoarsensaures Baryum, Chlornatrium

2). Das **einfachsaure orthoarsensaure Baryum** = $BaHAsO_4$ bildet sich beim Vermischen einer Lösung von einfachsaurem arsensaurem Natrium mit Chlorbaryumlösung nach folgender Gleichung:

$$Na_2HAsO_4 + BaCl_2 = BaHAsO_4 + 2NaCl$$

Einfachsaures orthoarsensaures Natrium, Baryumchlorid, Einfachsaures orthoarsensaures Baryum, Chlornatrium

Dasselbe bildet eine kristallinische Masse, welche 3 Molekule Kristallwasser enthält. Es ist ziemlich unbeständig, da es bereits von viel Wasser in neutrales und zweifachsaures Salz zersetzt wird[2]).

Erkl. 735. Der Zerfall des einfachsauren orthoarsensauren Baryums bei der Berührung mit viel Wasser in zweifachsaures und neutrales orthoarsensaures Baryum erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$4BaHAsO_4 = Ba_3(AsO_4)_2 + BaH_4(AsO_4)_2$$

Einfachsaures orthoarsensaures Baryum, Neutrales orthoarsensaures Baryum, Zweifachsaures orthoarsensaures Baryum

3). Das **zweifachsaure orthoarsensaure Baryum** = $BaH_4(AsO_4)_2$ entsteht unter anderem[2]), wenn einfachsaures arsensaures Baryum in einer wässerigen Lösung von Arsensäure aufgelöst wird:

$$BaHAsO_4 + H_3AsO_4 = BaH_4(AsO_4)_2$$

Einfachsaures orthoarsensaures Baryum, Orthoarsensäure, Zweifachsaures orthoarsensaures Baryum

Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich.

[1]) Siehe die Erkl. 734 und 735.
[2]) „ Erkl. 735.

60). Ueber die Baryumsalze der Antimon- und Borsäuren.

Frage 190. Was ist über die antimon- und borsauren Baryumsalze anzuführen?

Antwort. Genauer untersucht[1]) sind nur:

a). das metaantimonsaure Baryum = $Ba(SbO_3)_2$ und

b). das metaborsaure Baryum = $Ba(BO_2)_2$.

1). Das **metaantimonsaure Baryum** = $Ba(SbO_3)_2$ bildet sich beim Vermischen einer Lösung von metaantimonsaurem Kalium mit Baryumchloridlösung:

$$2KSbO_3 + BaCl_2 = Ba(SbO_3)_2 + 2KCl$$

$2KSbO_3$	$BaCl_2$	$Ba(SbO_3)_2$	$2KCl$
Meta-antimonsaures Kalium	Baryumchlorid	Metaantimonsaures Baryum	Kaliumchlorid

Es ist eine undeutlich kristallinische Substanz, die sich aus heissen Lösungen stets wasserhaltig (mit 4 oder 5 Molekulen) abscheidet.

2). Das **metaborsaure Baryum** = $Ba(BO_2)_2$ lässt sich erhalten, wenn man neutrales metaantimonsaures Natrium mit Chlorbaryum zusammenschmilzt und die gemäss der Gleichung:

$$2NaBO_2 + BaCl_2 = Ba(BO_2)_2 + 2NaCl$$

$2NaBO_2$	$BaCl_2$	$Ba(BO_2)_2$	$2NaCl$
Metaborsaures Natrium	Baryumchlorid	Metaborsaures Baryum	Chlornatrium

entstandene Schmelze in Wasser löst. Beim Eindampfen kristallisiert es alsdann in Nadeln oder Prismen von der Formel $Ba(BO_2)_2 + 4H_2O$ aus.

Erkl. 736. Auch das Borfluorbaryum = $BaFl_2, 2BFl_3$ ist bekannt. Dasselbe wird durch Auflösen von Baryumkarbonat in verdünnter Borfluorwasserstoffsäure erhalten. Es hat aber keine praktische Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 736.

61). Ueber die Baryumsalze der Kieselsäuren.

Frage 191. Was ist über die kieselsauren Baryumsalze bemerkenswert?

Antwort. Von den kieselsauren Salzen ist nur das **neutrale Baryummetasilikat** = $BaSiO_3$ näher bekannt[1]). Es entsteht bei der Einwirkung von Chlorbaryum

Erkl. 737. Dem kieselsauren Baryum reiht sich noch das Kieselfluorbaryum = $BaSiFl_6$ an. Dasselbe scheidet sich allmählich als körnig kristallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Chlorbaryum mit Siliciumfluorwas-

[1]) Siehe Erkl. 737.

serstoffsäure versetzt wird. Es ist äusserst schwer löslich und spielt bei der Analyse eine wichtige Rolle, indem in dieser Form das Baryum von anderen Metallen (Calcium, Strontium) getrennt werden kann.

Erkl. 738. Nach *Pisani* soll sich das neutrale metakieselsaure Baryum in zur Aufbewahrung von Barytwasser dienenden Glasflaschen an den Gefässwänden absetzen und zwar in deutlichen, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $BaSiO_3 + 6\,H_2O$.

auf metakieselsaures Kalium in verdünnter wässeriger Lösung nach folgender Gleichung:

$$BaCl_2 + K_2SiO_3 = BaSiO_3 + 2\,KCl$$

Chlorbaryum, Kaliummetasilikat, Baryummetasilikat, Chlorkalium

und scheidet sich in Form eines weissen, flockigen Niederschlages aus, welcher in heissem Wasser etwas löslich ist [1]). Dasselbe enthält stets eine nicht näher bestimmte Menge Wasser, welches bei 100° nur zum Teil entweicht. Von konzentrierten Säuren wird es zersetzt.

[1]) Siehe Erkl. 738.

II. Ueber das Strontium.

Symbol = Sr. Atomgewicht = 87. Zweiwertig.

1). Ueber die Darstellung des Strontiums im allgemeinen.

Frage 192. Wie wird metallisches Strontium gewonnen?

Erkl. 739. Die Bezeichnung „Strontium" für das dem Baryum sehr ähnliche Element ist folgendermassen entstanden: Neben kohlensaurem Baryum (Witherit) wurde bei dem Gebirgsdorf Strontian in Schottland ein Mineral aufgefunden, welches äusserlich dem ersteren so völlig glich, dass lange Zeit beide für identisch gehalten wurden. Bei genauerer Untersuchung wurde indessen erkannt, dass letzteres der Flamme eine rote Färbung erteilte, welche wesentlich von der des eigentlichen Witherits verschieden war. Auf Grund dieser Thatsache sprachen die beiden englischen Chemiker *Crawford* und *Cruikshank* (1790) zuerst die Ansicht aus, dass beide Mineralien nicht identisch sein könnten, was von *Klaproth* später auf experimentellem Wege endgültig bewiesen wurde. Letzterer fand, dass in dem zweiten Mineral ein neues Oxyd oder nach damaliger Bezeichnung eine „neue Erde" und Kohlendioxyd enthalten sei. Ersteres (das Oxyd) wurde nun nach dem Fundorte des Minerals „Strontian" genannt. Als später (1808) *Davy* aus diesem Oxyd auf elektrolytischem Wege das darin enthaltene Element abschied und sich dieses als neu erwies, wurde demselben die Bezeichnung „Strontium" beigelegt.

Erkl. 740. Verbindungen des Strontiums finden sich in der Natur nicht häufig. Wie das Baryum kommt es als kohlensaures Salz (sog.

Antwort. Metallisches Strontium [1]) kann nach folgenden Methoden gewonnen [2]) werden:

a). durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Strontiumchlorid, welches dabei in seine Bestandteile zerfällt entsprechend der Gleichung:

$$SrCl_2 = Sr + Cl_2$$

Strontiumchlorid, Strontium, Chlor

b). durch Einwirkung von Natriumamalgam auf gesättigte Chlorstrontiumlösung bei einer Temperatur von 90°. Die wechselseitige Umsetzung verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$(Hg_x + Na_2) + SrCl_2 = (Hg_x + Sr) + 2\,NaCl$$

Natriumamalgam, Strontiumchlorid, Strontiumamalgam, Chlornatrium

Neben Chlornatrium bildet sich Strontiumamalgam, und letzteres zerfällt, nach-

[1]) Siehe Erkl. 739.
[2]) „ „ 740.

Strontianit) und als Sulfat (sog. Coelestin) vor. In Spuren ist es in verschiedenen anderen Mineralien aufgefunden; auch im Meerwasser, im Brunnenwasser sowie in zahlreichen Mineralwassern ist es — aber stets in äusserst geringen Mengen — nachgewiesen worden.

Wegen seiner Eigenschaften[1]) kann das Strontium in metallischem Zustande in der Natur nicht vorkommen.

[1]) Siehe Antwort auf Frage 193.

dem es getrocknet ist, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Quecksilber, welches seiner Flüchtigkeit wegen verdampft, und Strontium, das schwerer flüchtig ist und daher zurückbleibt.

2). Ueber die Eigenschaften des Strontiums im allgemeinen.

Frage 193. Welche Eigenschaften sind für das Strontium charakteristisch?

Antwort. Das Strontium[1]) bildet in metallischem Zustande eine schwach gelbliche[2]) [messinggelbe] Masse, welche das spezifische Gewicht 2,5 besitzt. An der Luft verliert es schnell seinen Glanz, da es infolge von Sauerstoffaufnahme in Oxyd übergeht und letzteres grauweiss gefärbt ist. Es ist dehnbar, so dass es sich zu Draht ausziehen lässt. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Ausstrahlung eines glänzenden Lichts zu Oxyd entsprechend der Gleichung:

$$2\,Sr + O_2 = 2\,SrO$$

Strontium, Sauerstoff, Strontiumoxyd.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser, wobei es gemäss der Gleichung:

$$Sr + 2\,H_2O = Sr(OH)_2 + H_2$$

Strontium, Wasser, Strontiumhydroxyd, Wasserstoff

unter Wasserstoffentwickelung in lösliches Strontiumhydroxyd verwandelt wird.

[1]) Siehe Erkl. 741.
[2]) „ „ 742.
[3]) „ „ 743.

Erkl. 741. Im Jahre 1808 ist es *Davy* zuerst gelungen, auf elektrolytischem Wege das Strontium aus dem damals „Hydrat der Erde" genannten Hydroxyd abzuscheiden. Später wurde es auf genanntem Wege auch aus dem Chlorid gewonnen.

Erkl. 742. Die Angaben über die Farbe des metallischen Strontiums weichen sehr von einander ab; so bezeichnet *Davy* dieselbe als weiss, dagegen *Matthiesen*, welcher das Element aus dem Chlorid zuerst erhielt, nennt sie messinggelb, nach anderen soll sie hellgelb sein.

Erkl. 743. Charakteristisch für das Strontium in seinen Verbindungen ist die eigentümliche purpurrote Färbung, welche letztere der Flamme erteilen, sofern sie sich bei der betreffenden Temperatur verflüchtigen, was in besonders hohem Grade die Chlorverbindung thut. Um daher durch Flammenfärbung auch in nicht flüchtigen Strontiumverbindungen, z. B. im Karbonat, Phosphat und Sulfat, Strontium zu erkennen, muss man die letzteren mit konzentrierter Salzsäure betupfen und dann in die Flamme einführen. Wie unten gezeigt wird, zersetzen sich das Karbonat und Phosphat durch die konzentrierte Salzsäure zu Chlorid um, welches flüchtig ist und in deutlicher Weise die purpurrote Farbe zeigt. Auch das Sulfat wird, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, bei der Flammentemperatur zum Teil in Chlorid verwandelt und lässt sich so gleichfalls erkennen. Zu erwähnen ist, dass bei gleichzeitigem Vorhandensein grosser Mengen von Calciumverbindungen die Farbe des Strontiums verdeckt wird. Dann lässt es sich nur mittelst des Spektralapparates nachweisen.

62). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff, die Strontiumoxyde.

Frage 194. Was ist über die Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften zu bemerken?

Antwort. Das Strontium vermag mit Sauerstoff sich zu zwei verschiedenen Verbindungen [1]) zu vereinigen:

a). Strontiummonoxyd $= SrO$,

b). Strontiumsuperoxyd $= SrO_2$.

1). Das **Strontiummonoxyd** [2]) $= SrO$ wird, wie die analoge Baryumverbindung, dargestellt:

a). durch Erhitzen [3]) von salpetersaurem Strontium bis zur starken Rotglut:

$$Sr(NO_3)_2 = SrO + 2NO + 3O$$

Salpetersaures Strontium	Strontiumoxyd	Stickstoffdioxyd	Sauerstoff

und

b). durch anhaltendes Glühen von kohlensaurem Strontium:

$$SrCO_3 = SrO + CO_2$$

Kohlensaures Strontium	Strontiumoxyd	Kohlendioxyd

Das Strontiummonoxyd bildet eine poröse, grauweisse Masse vom spezifischen Gewichte 4,0. Dasselbe schmeckt alkalisch, wirkt kaum giftig und vereinigt sich mit Wasser [4]) unter starker Erwärmung zu Strontiumhydroxyd gemäss der Gleichung:

$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2$$

Strontiumoxyd	Wasser	Strontiumhydroxyd

Beim Glühen an der Luft bleibt es unverändert [5]), indem es keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen vermag.

2). Das **Strontiumdi- oder -superoxyd** $= SrO_2$, welches sich nicht durch Glühen von Strontiumoxyd [6]) darstellen lässt, bildet sich in einfacher Weise, wenn einer

[1]) Siehe Erkl. 744.
[2]) „ „ 745.
[3]) „ „ 746.
[4]) „ „ 747.
[5]) „ „ 748.
[6]) „ „ 749.

Erkl. 744. Nach dem verschiedenen chemischen Verhalten der beiden Strontiumoxyde bezeichnet man dieselben zuweilen als basisches Oxyd (Strontiummonoxyd) und indifferentes Oxyd (Strontiumdioxyd). Das Monoxyd besitzt nämlich, wie die entsprechende Baryumverbindung, besonders in Berührung mit Wasser, stark basische Eigenschaften, welche dem Dioxyd gänzlich fehlen.

Erkl. 745. Das Strontiumoxyd $= SrO$ wird auch einfach nur „Strontian“ oder „Strontianerde“ genannt.

Erkl. 746. Werden grössere Mengen von salpetersaurem Strontium behufs Ueberführung in Strontian erhitzt, so hinterbleibt nach *Brügelmann* das Oxyd in kristallisierter Form und zwar als eine aus Würfeln bestehende Masse. Das Gleiche findet auch beim salpetersauren Calcium statt.

Erkl. 747. Das Strontiumoxyd vereinigt sich mit Wasser noch energischer als das Calciumoxyd, was daraus hervorgeht, dass die im ersteren Falle eintretende Temperaturerhöhung grösser als diejenige ist, welche bei der Verbindung des Calciumoxyds mit Wasser (beim sog. Löschen des Kalkes) stattfindet.

Erkl. 748. Darin liegt ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Strontiumoxyd und Baryumoxyd, dass letzteres beim Erwärmen leicht Sauerstoff aufnimmt und in Superoxyd übergeht, während das Strontiumoxyd beim Erhitzen sich nicht verändert.

Erkl. 749. Auch das Calciumoxyd nimmt beim Glühen an der Luft keinen Sauerstoff mehr auf.

wässerigen Lösung von Strontiumhydroxyd Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird:

$$Sr(OH)_2 + H_2O_2 = SrO_2 + 2H_2O$$

Strontium-hydroxyd, Wasserstoff-superoxyd, Strontium-dioxyd, Wasser

Dasselbe scheidet sich in Form von glänzenden Schuppen ab, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung [1]): $SrO_2 + 8H_2O$ besitzen. In Wasser ist es leicht löslich. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser und zerfällt in ein schneeweisses Pulver, welches bereits bei beginnender Rotglut sich zersetzt:

$$2SrO_2 = 2SrO + O_2$$

Strontium-superoxyd, Strontium-monoxyd, Sauerstoff

Wie das Baryumsuperoxyd wird es von verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffsuperoxyd gelöst, neben welchem das Strontiumsalz der betreffenden Säure [2]) entsteht.

[1]) Siehe Erkl. 750.
[2]) „ „ 751.

Erkl. 750. Es ist zu beachten, dass ebenfalls das Baryumsuperoxyd mit 8 Molekulen Wasser kristallisiert und da, wie später gezeigt wird, das Calciumsuperoxyd den gleichen Wassergehalt besitzt, so zeigt sich auch hierin die nahe Verwandtschaft der drei Elemente: Baryum, Strontium und Calcium.

Erkl. 751. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Strontiumsuperoxyd in Strontiumchlorid übergeführt, neben welchem Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$SrO_2 + 2HCl = SrCl_2 + H_2O_2$$

Strontium-dioxyd, Chlor-wasserstoff-säure, Strontium-chlorid, Wasser-stoffsuper-oxyd

63). Ueber die Verbindung des Strontiums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Ueber das Strontiumhydroxyd im allgemeinen.

Frage 195. Was ist über das Strontiumoxydhydrat anzuführen?

Antwort. Das Strontiumhydroxyd [1]) oder Strontiumoxydhydrat = $Sr(OH)_2$ wird in analoger Weise dargestellt [2]) wie das Baryumhydrat. Es lässt sich also gewinnen:

1). aus dem Strontiumoxyd, welches sich mit Wasser äusserst lebhaft zu Strontiumhydroxyd umsetzt:

$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2$$

Strontium-oxyd, Wasser, Strontium-hydroxyd

2). aus konzentrierten, wässerigen Lösungen von Strontiumsalzen mittelst Kalioder Natronlauge [3]) im Sinne der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 752.
[2]) „ „ 753.
[3]) „ „ 754.

Erkl. 752. Für das Strontiumhydroxyd existieren noch folgende Bezeichnungen: Strontiumhydrat, Strontianhydrat und Aetzstrontian; latein. = Strontium oxydatum causticum, Strontiana caustica; englisch = Caustic strontia; französisch = Strontiane caustique.

Erkl. 753. Auch durch Erhitzen von Strontiummonosulfid mit Wasser entsteht Strontiumhydroxyd gemäss der Gleichung:

$$2SrS + 2H_2O = Sr(OH)_2 + Sr(SH)_2$$

Schwefel-strontium, Wasser, Strontium-hydroxyd, Strontium-hydrosulfid

$$Sr(NO_3)_2 + 2KOH = Sr(OH)_2 + 2KNO_3$$

Salpetersaures Strontium — Kaliumhydroxyd — Strontiumhydroxyd — Salpetersaures Kalium

Das Strontiumhydrat scheidet sich aus kochend gesättigten, wässerigen Lösungen in grossen tetragonalen Kristallen von der Zusammensetzung: $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ aus. Beim Liegen an der Luft verwittert es unter Abgabe von 7 Molekulen Wasser, während das letzte Molekul erst beim Erwärmen auf etwa 100° entweicht. Wasserfrei bildet es ein weisses Pulver, welches bei schwacher Glut ohne Zersetzung schmilzt, beim stärkeren Erhitzen aber in Strontiumoxyd und Wasser zerlegt wird:

$$Sr(OH)_2 = SrO + H_2O$$

Strontiumhydroxyd — Strontiumoxyd — Wasser

In Wasser ist es etwas schwerer löslich[1]) als das Barythydrat. Die wässerige Lösung desselben[2]) reagiert stark alkalisch, absorbiert Kohlendioxyd unter Bildung von Strontiumkarbonat und wird von Säuren neutralisiert.

Das Strontiumhydroxyd findet technische Anwendung besonders in der Zuckerindustrie.

[1]) Siehe Erkl. 755.
[2]) „ „ 756.

Erkl. 754. Als Hydrat kann das Strontium nur aus konzentrierten Lösungen deshalb ausfallen, weil es in Wasser löslich ist und es also bei Anwesenheit von vielem Wasser in Lösung bleiben würde[1]).

Erkl. 755. 100 Teile Wasser lösen bei 0° etwa 1 Teil, bei 100° etwa 47 Teile des Strontiumhydroxyds.

Erkl. 756. Die wässerige Lösung des Strontiumhydrats heisst allgemein Strontianwasser, welche Bezeichnung analog der des Barytwassers gebildet ist. Das Strontianwasser findet eine wichtige Anwendung in der Zuckerindustrie, wo es zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse benutzt wird. Letzterer bildet nämlich mit Strontiumoxyd eine schwer lösliche Verbindung (Strontianitverfahren).

[1]) Siehe Antwort auf Frage 195.

64). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Strontiumsalze der Stickstoffsäuren.

Frage 196. Was ist über die Strontiumsalze der Salpeter- und Salpetrigsäure anzuführen?

Antwort. Von Strontiumsalzen der Stickstoffsäuren existieren:

a). Salpetrigsaures Strontium $= Sr(NO_2)_2$

und

b). Salpetersaures Strontium $= Sr(NO_3)_2$.

1). Das **salpetrigsaure Strontium** oder Strontiumnitrit $= Sr(NO_2)_2$ wird am zweckmässigsten gewonnen:

Erkl. 757. Durch Erhitzen von salpetersaurem Strontium lässt sich nur schwer salpetrigsaures Salz gewinnen. Ganz reines Nitrit kann nur mittelst des salpetrigsauren Silbers erhalten werden.

Erkl. 758. Das zu Reduktionen benutzte feinverteilte (schwammige) Blei wird durch Eintragen von Zink in eine verdünnte Bleizuckerlösung dargestellt. Unter Bleizucker versteht man neutrales essigsaures Blei = $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Aus diesem wird in Lösungen durch Zink das Blei verdrängt, indem sich essigsaures Zink bildet, während das Blei, falls eine verdünnte Bleizuckerlösung benutzt wurde, als lockeres, schwammiges Pulver ausfällt. Die hierbei stattfindende Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Pb(C_2H_3O_2) + Zn = Pb + Zn(C_2H_3O_2)$$

Essigsaures Blei (Bleizucker)	Zink	Blei (schwammig)	Essigsaures Zink

Erkl. 759. Salpetrigsaures Silber wird durch Vermischen mässig konzentrierter, lauwarmer Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Natrium erhalten. Es entsteht hierbei gemäss der Gleichung:

$$AgNO_3 + NaNO_2 = AgNO_2 + KNO_3$$

Salpetersaures Silber	Salpetrigsaures Natrium	Salpetrigsaures Silber	Salpetersaures Kalium

und scheidet sich als weisse, käsige Masse ab, welche beim Trocknen (durch Erhitzen auf dem Wasserbade) grau wird.

Erkl. 760. Bei der Darstellung des Strontiumnitrits aus Chlorstrontium und salpetrigsaurem Silber filtriert man nach beendigter Umsetzung vom Chlorsilber ab und gewinnt durch Eindampfen des Filtrats sofort völlig reines salpetrigsaures Strontium.

Erkl. 761. Die nebenstehenden für das Strontiumnitrit angegebenen Reaktionen gelten allgemein für alle in Wasser löslichen Strontiumverbindungen, also auch für das bereits oben erwähnte Strontiumhydroxyd.

Erkl. 762. Ueber das Distrontiumphosphat vergl. Antw. auf Frage 203.

a). durch Reduktion von salpetersaurem Strontium [1]) mittelst feinverteilten Bleis [2]) entsprechend der Gleichung:

$$Sr(NO_3)_2 + 2\,Pb = Sr(NO_2)_2 + 2\,PbO$$

Salpetersaures Strontium	Blei	Salpetrigsaures Strontium	Bleioxyd

b). durch Umsetzung zwischen heiss gesättigten Lösungen von Strontiumchlorid und salpetrigsaurem Silber [3]), welche im Sinne folgender Gleichung aufeinander reagieren [4]):

$$SrCl_2 + 2\,AgNO_2 = Sr(NO_2)_2 + 2\,AgCl$$

Strontiumchlorid	Salpetrigsaures Silber	Salpetrigsaures Strontium	Chlorsilber

Das Strontiumnitrit löst sich leicht in Wasser und kristallisiert aus demselben in feinen Nadeln. Es zeigt eine Zahl von Reaktionen [5]), welche für alle in Wasser löslichen Strontiumverbindungen charakteristisch sind. So wird es in konzentrierter, wässeriger Lösung von Kali- und Natronlauge (nicht von Salmiakgeist) in Form des Hydrats gefällt:

$$Sr(NO_2)_2 + 2\,KOH = Sr(OH)_2 + 2\,KNO_2$$

Salpetrigsaures Strontium	Kaliumhydrat	Strontiumhydrat	Salpetrigsaures Kalium

und von kohlensauren Alkalien selbst aus verdünnten Lösungen als schwerlösliches Karbonat abgeschieden:

$$Sr(NO_2)_2 + K_2CO_3 = SrCO_3 + 2\,KNO_2$$

Salpetrigsaures Strontium	Kohlensaures Kalium	Kohlensaures Strontium	Salpetrigsaures Kalium

Ferner erzeugt in seinen wässerigen Lösungen Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) einen Niederschlag von Distrontiumphosphat [6]):

$$Sr(NO_2)_2 + Na_2HPO_4 = SrHPO_4 + 2\,NaNO_2$$

Salpetrigsaures Strontium	Dinatriumphosphat	Distrontiumphosphat	Salpetrigsaures Natrium

und Schwefelsäure oder Lösungen schwe-

[1]) Siehe Erkl. 757.
[2]) „ „ 758.
[3]) „ „ 759.
[4]) „ „ 760.
[5]) „ „ 761.
[6]) „ „ 762.

Erkl. 763. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder von wässerigen Lösungen schwefelsaurer Salze entsteht in verdünnten Lösungen, und wenn viel freie Säure vorhanden ist, der Niederschlag von Strontiumsulfat erst nach längerem Stehenlassen, während die gleichen Reagentien (verdünnte Schwefelsäure und Lösungen von schwefelsauren Salzen) aus Baryumsalzlösungen stets sofort Baryumsulfat abscheiden.

Erkl. 764. Das Strontiumnitrat oder der Strontiumsalpeter = $Sr(NO_3)_2$ wird lateinisch = Strontium nitricum, Strontiana nitrica; englisch = Nitrate of strontia; französisch = Nitrate oder Azotate de strontiane genannt.

Erkl. 765. Aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sich das salpetersaure Strontium bei niedriger Temperatur mit 4 Molekulen Wasser aus.

Erkl 766. Nach Angaben in der Litteratur soll sich ein schönes Rotfeuer durch Vermischen von 4 Teilen scharf getrocknetem Strontiumnitrat, 1 Teil chlorsaurem Kali und 1 Teil Schellack oder aus 18 Teilen trockenem salpetersaurem Strontium, $1^1/_2$ Teilen chlorsaurem Kali, 1 Teil Calomel (Quecksilberchlorür = Hg_2Cl_2), 6 Teilen Schwefel und $^1/_2$ Teil Kienruss gewinnen lassen. Die dazu verwandten Bestandteile müssen fein gepulvert und gut gemischt werden. — Gefahrlose sogen. Theater- oder Zimmerflammen stellt man aber am besten in der Weise dar, dass man 1 Teil Schellack auf gelindem Feuer schmilzt, dann das Gefäss vom Feuer nimmt und rasch folgende, vorher auf dem Feuer scharf getrocknete, fein gepulverte und noch heisse Substanzen: zu Rotfeuer 5 Teile Strontiumnitrat, zu Grünfeuer 5 Teile Baryumnitrat, zu Gelbfeuer 4 Teile Natriumnitrat einrührt oder einknetet und nach dem Erkalten die Masse dann pulverisiert; bei etwaigem Entzünden der Masse wird die Flamme durch einfaches Zudecken des Gefässes erstickt. Zum Gebrauch schüttet man das so erhaltene Pulver lose auf 5 cm breite, mit 1 cm hohem Rande versehene Blechrinnen und entzündet es hierauf an einer Stelle.

felsaurer Salze [1]) schwerlösliches Strontiumsulfat:

$$Sr(NO_2)_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 + 2HNO_2$$

Salpetrigsaures Strontium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Strontium	Salpetrige Säure

$$Sr(NO_2)_2 + K_2SO_4 = SrSO_4 + 2KNO_2$$

Salpetrigsaures Strontium	Schwefelsaures Kalium	Schwefelsaures Strontium	Salpetrigsaures Kalium

2). Das **salpetersaure Strontium** [2]) oder Strontiumnitrat = $Sr(NO_3)_2$ lässt sich in gleicher Weise gewinnen, wie das salpetersaure Baryum. Demnach entsteht es unter anderem:

a). bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf in Wasser suspendiertes Strontiumkarbonat:

$$SrCO_3 + 2HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Strontium	Salpetersäure	Salpetersaures Strontium	Kohlendioxyd	Wasser

b). durch Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und salpetersaurem Natrium:

$$SrCl_2 + 2NaNO_3 = Sr(NO_3)_2 + 2NaCl$$

Strontiumchlorid	Salpetersaures Natrium	Salpetersaures Strontium	Chlornatrium

Es scheidet sich beim Eindampfen in wasserfreien Oktaedern [3]) aus, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Mit brennbaren Körpern gemischt, verleiht es deren Flamme ein intensiv karminrotes Licht und findet aus diesem Grunde vielfache Anwendung in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Buntfeuern [4]).

[1]) Siehe Erkl. 763.
[2]) „ „ 764.
[3]) „ „ 765.
[4]) „ „ 766.

65). Ueber die Verbindung des Strontiums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

Frage 197. Was ist von kohlensaurem Strontium hinsichtlich seiner Darstellung und seiner Eigenschaften bemerkenswert?

Antwort. Von den Strontiumkarbonaten ist nur das **gesättigte kohlensaure**

Strontium[1] oder Strontiumkarbonat $= SrCO_3$ bekannt. Dasselbe wird erhalten durch Einwirkung von kohlensaurem Alkali auf wässerige Lösungen der Strontiumsalze:

$$SrCl_2 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + 2\,NaCl$$

Strontiumchlorid	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Strontium	Chlornatrium

oder durch Kochen von schwefelsaurem Strontium mit Sodalösung [2], wobei folgende Umwandlung stattfindet:

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Strontium	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Strontium	Schwefelsaures Natrium

Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in reinem Wasser nur wenig, etwas leichter in kohlendioxydhaltigem Wasser[3]) löslich ist. Von Säuren wird es unter Kohlendioxydentwickelung zersetzt und in das Salz der angewandten Säure übergeführt. Bei anhaltendem Glühen wird es unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Strontiumoxyd[4]) [Strontian] verwandelt:

$$SrCO_3 = SrO + CO_2$$

Kohlensaures Strontium	Strontiumoxyd	Kohlendioxyd

Erkl. 767. Natürlich kommt das kohlensaure Strontium unter dem Namen „Strontianit" meistals faserige, gelbgrüne Masse neben Baryumkarbonat vor, hauptsächlich in Schottland bei Strontian, bei Hamm in Westfalen, im Harz bei Klausthal u. s. w. Die Mengen desselben, welche hier gefunden werden, sind jedoch stets gering.

Erkl. 768. Das künstliche, durch Ausfällen erhaltene schwefelsaure Strontium wird von kohlensauren Alkalien bereits in der Kälte, wenn auch langsam (etwa nach 12stündigem Stehenlassen), in Karbonat übergeführt Beim Kochen findet diese Umwandlung fast momentan statt. Dagegen lässt sich das natürliche schwefelsaure Strontium nur durch Kochen mit Natriumkarbonatlösung in kohlensaures Strontium umwandeln.

Erkl. 769. Auch in Lösungen von Salmiak und von verschiedenen Ammonsalzen ist das kohlensaure Strontium ziemlich leicht löslich.

Erkl. 770. Von Interesse ist die Thatsache, dass das Strontiumoxyd (der Strontian) beim Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre auf circa 550° energisch letzteres Gas absorbiert, wobei sich das Oxyd dermassen erhitzt, dass die Temperatur um etwa 1000° steigt.

[1]) Siehe Erkl. 767.
[2]) „ „ 768.
[3]) „ „ 769.
[4]) „ „ 770.

66). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit den Halogenen, über die Haloidsalze des Strontiums.

Frage 198. Was ist von den Halogenverbindungen des Strontiums anzuführen?

Antwort. Wie beim Baryum existieren auch folgende 4 Haloidsalze des Strontiums:

1). Chlorstrontium $= SrCl_2$,
2). Bromstrontium $= SrBr_2$,
3). Jodstrontium $= SrJ_2$,
4). Fluorstrontium $= SrFl_2$.

Erkl. 771. Durch Glühen von Strontiumoxyd in einem Chlorstrome kann ebenfalls Strontiumchlorid gewonnen werden. Letzteres bildet sich nach der Gleichung:

$$SrO + Cl_2 = SrCl_2 + O$$

Strontiumoxyd	Chlor	Strontiumchlorid	Sauerstoff

Ferner lässt es sich durch Zusammenschmelzen von Strontiumsulfat mit wasserfreiem Chlorcalcium darstellen. Es entsteht hierbei im Sinne der folgenden Gleichung:

$$SrSO_4 + CaCl_2 = SrCl_2 + CaSO_4$$

Schwefelsaures Strontium	Chlorcalcium	Chlorstrontium	Schwefelsaures Calcium

und geht bei der Behandlung der Schmelze mit nicht zu viel heissem Wasser in Lösung, während das schwefelsaure Calcium (der Gips) infolge seiner Schwerlöslichkeit zurückbleibt.

Erkl. 772. 100 Teile Wasser von 20° lösen 54 Teile, 100 Teile siedendes Wasser 102 Teile des wasserfreien Strontiumchlorids.

Erkl. 773. Wegen seiner Löslichkeit in wässerigem Alkohol unterscheidet sich das Strontiumchlorid von dem Baryumchlorid, welchem es sonst völlig ähnlich ist. In absolutem Alkohol ist das Chlorstrontium dagegen fast unlöslich.

Erkl. 774. Selbstverständlich lässt sich das Bromstrontium auch durch Neutralisieren von wässeriger Bromwasserstoffsäure mittelst Strontianwassers erhalten. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$2HBr + Sr(OH)_2 = SrBr_2 + 2H_2O$$

Bromwasserstoffsäure	Strontiumhydroxyd	Strontiumbromid	Wasser

Durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung lässt sich das Bromid isolieren.

Erkl. 775. Da auch das bromsaure Strontium in Wasser leicht löslich ist, eine Trennung desselben vom Strontiumbromid deshalb sehr erschwert wird, so dampft man die durch Behandeln von Strontianwasser mit Brom erhaltene Flüssigkeit bis zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zum Glühen; hierbei wird auch das bromsaure Salz in Bromid verwandelt gemäss der Gleichung:

$$Sr(BrO_3)_2 = SrBr_2 + 3O_2$$

Bromsaures Strontium	Strontiumbromid	Sauerstoff

1). Das **Chlorstrontium** oder Strontiumchlorid $= SrCl_2$ wird erhalten[1]:

a). durch Auflösen von Strontiumkarbonat in verdünnter Salzsäure:

$$SrCO_3 + 2HCl = SrCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Strontium	Chlorwasserstoffsäure	Strontiumchlorid	Kohlendioxyd	Wasser

b). bei der Einwirkung von Salzsäure auf Schwefelstrontium entsprechend der Gleichung:

$$SrS + 2HCl = SrCl_2 + H_2S$$

Schwefelstrontium	Chlorwasserstoffsäure	Strontiumchlorid	Schwefelwasserstoff

Dasselbe kristallisiert aus Wasser in langen, sechsseitigen, wasserhaltigen Nadeln, welche an der Luft beständig sind und die Zusammensetzung: $SrCl_2 + 6H_2O$ besitzen. Bei 100° entweicht das Kristallwasser, und das wasserfreie Salz bleibt als eine glasartige, durchsichtige Masse zurück, welche erst bei hoher Temperatur schmilzt. In Wasser[2]) und wässerigem Alkohol[3]) ist es leicht löslich. Im übrigen zeigt es alle die Reaktionen, welche für lösliche Strontiumsalze charakteristisch sind.

2). Das **Bromstrontium** oder Strontiumbromid $= SrBr_2$ lässt sich wie das analoge Baryumsalz gewinnen[4]):

a). durch Auflösen von Strontiumkarbonat in verdünnter Bromwasserstoffsäure:

$$SrCO_3 + 2HBr = SrBr_2 + CO_2 + H_2O$$

Strontiumkarbonat	Bromwasserstoffsäure	Strontiumbromid	Kohlendioxyd	Wasser

b). bei der Einwirkung von Brom[5]) auf Strontiumhydroxydlösung gemäss der Gleichung:

$$6Sr(OH)_2 + 6Br_2 = 5SrBr_2 + Sr(BrO_3)_2 + 6H_2O$$

Strontiumhydroxyd	Brom	Strontiumbromid	Bromsaures Strontium	Wasser

[1]) Siehe Erkl. 771.
[2]) „ „ 772.
[3]) „ „ 773.
[4]) „ „ 774.
[5]) „ „ 775.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis** und **portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

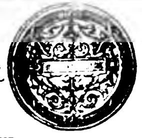
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

922. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 913. — Seite 241—256. Mit 1 Figur.

V. 22306





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.
Zweiter Band.
Fortsetzung von Heft 913. — Seite 241—256. Mit 1. Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden** Anwendungen einem **toten Kapital lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich [1]) und kristallisiert aus heiss gesättigten, wässerigen Lösungen in langen luftbeständigen Nadeln von der Zusammensetzung: $SrCl_2 + 6H_2O$. Beim Erhitzen verliert es sein Kristallwasser. Die für lösliche Strontiumsalze angegebenen Reaktionen gelten auch für das Bromstrontium.

3). Das **Jodstrontium** oder Strontiumjodid $= SrJ_2$ wird am einfachsten durch Eintragen von fein gepulvertem Strontiumkarbonat in verdünnte Jodwasserstoffsäure [2]) dargestellt:

$$SrCO_3 + 2HJ = SrJ_2 + CO_2 + H_2O$$

Strontiumkarbonat, Jodwasserstoffsäure, Strontiumjodid, Kohlendioxyd, Wasser

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert mit 6 Molekulen Wasser in hexagonalen Tafeln. Es schmilzt unzersetzt nur bei Luftabschluss, andernfalls geht es unter Freiwerden von Jod in Strontiumoxyd (Strontian) über:

$$SrJ_2 + O = SrO + J_2$$

Strontiumjodid, Sauerstoff aus Luft, Strontiumoxyd (Strontian), Jod

4). Das **Fluorstrontium** oder Strontiumfluorid $= SrFl_2$ kann unter anderem [3]) durch Neutralisieren von Strontiumhydroxydlösung mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure dargestellt werden. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$Sr(OH)_2 + 2HFl = SrFl_2 + 2H_2O$$

Strontiumhydroxyd, Fluorwasserstoffsäure, Strontiumfluorid, Wasser

Es ist ein in Wasser und Fluorwasserstoffsäure nur wenig lösliches weisses Pulver.

Erkl. 776. 100 Teile Wasser von 20° lösen 99 Teile, 100 Teile Wasser von 100° ungefähr 230 Teile Bromstrontium.

Erkl. 777. Zur Darstellung der Erdalkalimetalljodide ist es nicht erforderlich, reine Jodwasserstoffsäure zu verwenden. Man braucht nur 1 Teil roten Phosphor mit ungefähr 40 Teilen warmem Wasser zu übergiessen und allmählich 20 Teile Jod einzutragen; die so gewonnene Flüssigkeit, welche neben Jodwasserstoff Phosphorigsäure enthält (vergl. Antw. auf Frage 402, Bd. I), kann zur Zersetzung des Strontiumkarbonats (ebenso der analogen Baryumverbindung behufs Gewinnung der Jodide) benutzt werden. Es entsteht zwar neben dem Jodid phosphorigsaures Salz entsprechend den Gleichungen:

$$P + J_3 + 3H_2O = 3HJ + H_3PO_3$$

Phosphor, Jod, Wasser, Jodwasserstoffsäure, Phosphorige Säure

$$2HJ + SrCO_3 = SrJ_2 + CO_2 + H_2O$$

Jodwasserstoffsäure, Strontiumkarbonat, Strontiumjodid, Kohlendioxyd, Wasser

$$H_3PO_3 + SrCl_2 = SrHPO_3 + 2HCl$$

Phosphorigsäure, Strontiumchlorid, Phosphorigsaures Strontium, Chlorwasserstoffsäure

Aber das neutrale phosphorigsaure Strontium ist in Wasser schwer löslich und daher durch Filtration zu beseitigen. Aus dem Filtrat selbst wird dann durch Eindampfen und Kristallisierenlassen reines Strontiumjodid erhalten.

Erkl. 778. Durch Zusammenschmelzen von Chlorstrontium mit Fluornatrium kann gleichfalls Fluorstrontium gewonnen werden. Die Schmelze, welche nach der Gleichung:

$$SrCl_2 + 2NaFl = SrFl_2 + 2NaCl$$

Strontiumchlorid, Fluornatrium, Strontiumfluorid, Chlornatrium

neben (löslichem) Chlornatrium das (schwerlösliche) Fluorid enthält, hinterlässt beim Auskochen mit geringen Mengen Wasser das Fluorid in reiner Form.

---

[1]) Siehe Erkl. 776.
[2]) „ „ 777.
[3]) „ „ 778.

67). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Strontiumsalze der Halogenoxysäuren.

Frage 199. Was ist von den Strontiumsalzen der Halogenoxysäuren bemerkenswert?

Antwort. Von den Strontiumsalzen der Halogenoxysäuren [1]) sind nur die folgenden erwähnenswert:

a). Chlorsaures Strontium $= Sr(ClO_3)_2$,

b). Bromsaures Strontium $= Sr(BrO_3)_2$,

c). Jodsaures Strontium $= Sr(JO_3)_2$.

1). Das **chlorsaure Strontium** oder Strontiumchlorat $= Sr(ClO_3)_2$ lässt sich am einfachsten durch Auflösen von pulverisiertem kohlensaurem Strontium in Chlorsäure gewinnen [2]). Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$SrCO_3 + 2HClO_3 = Sr(ClO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Strontium, Chlorsäure, Chlorsaures Strontium, Kohlendioxyd, Wasser

Es kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in wasserfreien [3]), rhombischen Kristallen, zerfliesst an der Luft und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen über 400° schmilzt es, indem es unter Sauerstoffverlust in Chlorstrontium zerfällt gemäss der Gleichung:

$$Sr(ClO_3)_2 = SrCl_2 + 3O_2$$

Chlorsaures Strontium, Chlorstrontium, Sauerstoff

2). Das **bromsaure Strontium** oder Strontiumbromat $= Sr(BrO_3)_2$ bildet [4]) sich analog dem Chlorate beim Eintragen von Strontiumkarbonat in wässerige Bromsäure entsprechend der Gleichung:

$$SrCO_3 + 2HBrO_3 = Sr(BrO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Strontium, Bromsäure, Bromsaures Strontium, Kohlendioxyd, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 779.
[2]) „ „ 780.
[3]) „ „ 781.
[4]) „ „ 782.

Erkl. 779. Unterchlorigsaures sowie chlorigsaures Strontium sind bis jetzt noch nicht in reiner Form isoliert worden.

Erkl. 780. Auch durch Einwirkung von Chlor auf Strontianlösungen bei gelinder Erwärmung entsteht das Chlorat gemäss der Gleichung:

$$6Sr(OH)_2 + 6Cl_2 = Sr(ClO_3)_2 + 5SrCl_2 + 6H_2O$$

Strontiumhydroxyd (Strontianwasser), Chlor, Chlorsaures Strontium, Strontiumchlorid, Wasser

Dasselbe lässt sich aber von dem gleichzeitig entstandenen Strontiumchlorid nicht trennen, da beide gleiche Löslichkeit in Wasser besitzen.

Aus diesem Grunde muss man entweder das Karbonat mittelst Chlorsäure zersetzen oder das Strontiumhydroxyd (Strontianwasser) mit Chlorsäure neutralisieren. Im letzteren Falle wird das Chlorat nach folgender Gleichung gebildet:

$$Sr(OH)_2 + 2HClO_3 = Sr(ClO_3)_2 + 2H_2O$$

Strontiumhydroxyd, Chlorsäure, Chlorsaures Strontium, Wasser

Erkl. 781. In kristallisierter Form ist auch das wasserhaltige chlorsaure Strontium von der Zusammensetzung: $Sr(ClO_3)_2 + 5H_2O$ bekannt.

Erkl. 782. Gleichfalls entsteht das bromsaure Strontium beim Neutralisieren von Strontianwasser mit wässeriger Bromsäure gemäss der Gleichung:

$$Sr(OH)_2 + 2HBrO_3 = Sr(BrO_3)_2 + 2H_2O$$

Strontiumhydroxyd, Bromsäure, Bromsaures Strontium, Wasser

und scheidet sich beim Eindampfen der obigen filtrierten Lösung in monoklinen Nadeln aus, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung: $Sr(BrO_3)_2 + H_2O$ besitzen. Es ist in Wasser leicht löslich und geht bei 120° in wasserfreies Salz über.

Erkl. 783. Die Methode, jodsaures Strontium durch Eintragen von Jod in Strontianwasser darzustellen, ist deshalb sehr bequem, weil das Strontiumjodat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich sofort abscheidet.

Von anderen Darstellungsweisen dieses Salzes sei noch diejenige erwähnt, welche auf der wechselseitigen Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und jodsaurem Natrium beruht und der folgenden Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Strontiumchlorid}}{SrCl_2} + \underset{\text{Jodsaures Natrium}}{2NaJO_3} = \underset{\text{Jodsaures Strontium}}{Sr(JO_3)_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

3). Das **jodsaure Strontium** oder Strontiumjodat $= Sr(JO_3)_2$ wird in glatter Weise durch Einwirkung von Jod auf eine wässerige Strontiumhydratlösung [1]) erhalten, wobei es nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Strontiumhydroxyd}}{6Sr(OH)_2} + \underset{\text{Jod}}{12J} = \underset{\text{Strontiumjodat}}{Sr(JO_3)_2} + \underset{\text{Strontiumjodid}}{5SrJ_2} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

neben leicht löslichem Strontiumjodid entsteht.

Es ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daher bei obiger Reaktion direkt aus. Aus heissem Wasser kristallisiert es als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung: $Sr(JO_3)_2 + H_2O$, aus kalten Lösungen dagegen als flockige Masse von der Formel: $Sr(JO_3)_2 + 6H_2O$.

[1]) Siehe Erkl. 783.

68). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit Schwefel, die sog. Sulfide des Strontiums.

Frage 200. Was ist über die Strontiumsulfide anzuführen?

Antwort. Genauer untersucht sind die folgenden Schwefelverbindungen [1]):

a). Einfachschwefelstrontium $= SrS$,

b). Vierfachschwefelstrontium $= SrS_4$.

Erkl. 784. Die Schwefelverbindungen des Strontiums sind im allgemeinen denen des Baryums analog und werden auch nach den gleichen Methoden gewonnen.

1). Das **Einfachschwefelstrontium** oder Strontiummonosulfid $= SrS$ kann gewonnen werden:

a). durch anhaltendes starkes Glühen von Strontiumsulfat [2]) mit Kohle oder

Erkl. 785. Beim Glühen von Strontiumsulfat mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen bildet sich das sog. rohe oder technische Einfachschwefelstrontium. Dasselbe ist meist durch unveränderte Kohle verunreinigt

[1]) Siehe Erkl. 784.
[2]) „ „ 785.

und daher grau bis schwarz gefärbt. Aber trotzdem findet dieses Produkt als Ausgangsmaterial zur Gewinnung zahlreicher Strontiumpräparate vielfache Verwendung.

Ganz reines Schwefelstrontium kann man durch Glühen von Strontian oder Strontiumkarbonat in einer mit Schwefelkohlenstoff gesättigten Kohlendioxydatmosphäre erhalten.

Erkl. 786. Beim Erhitzen setzen sich die zur Ueberführung des Strontiumkarbonats in Monosulfid benutzten Gase (Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff) gemäss der Gleichung:

$$CO_2 + CS_2 = 2COS$$

Kohlendioxyd	Schwefelkohlenstoff	Kohlenoxysulfid

zu Kohlenoxysulfid um, und eigentlich bewirkt erst dieses Gas die Umwandlung des Karbonats in Sulfid entsprechend der Gleichung:

$$SrCO_3 + COS = SrS + 2CO_2$$

Kohlensaures Strontium	Kohlenoxysulfid	Einfachschwefelstrontium	Kohlendioxyd

Erkl. 787. Durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure lässt sich z. B. das Strontiummonosulfid in Strontiumchlorid verwandeln entsprechend der Gleichung:

$$SrS + 2HCl = SrCl_2 + H_2S$$

Einfachschwefelstrontium	Chlorwasserstoffsäure	Chlorstrontium	Schwefelwasserstoff

Erkl. 788. Während das Strontiumbi- und Strontiumtrisulfid nicht existenzfähig zu sein scheinen, soll, wenigstens in wässeriger Lösung, das Strontiumpentasulfid $= SrS_5$ vorhanden sein. In Lösung entsteht letzteres, wenn man eine wässerige Auflösung von Vierfachschwefelstrontium mit Schwefel in der Kälte sättigt. Hierbei wird genau soviel Schwefel aufgenommen, als 1 Atom bezogen auf 1 Molekul Tetrasulfid entspricht. Durch Eindampfen lässt es sich nicht in fester Form gewinnen, sondern zerfällt dabei in Strontiumtetrasulfid und Schwefel.

kohlenstoffhaltigen Substanzen gemäss der Gleichung:

$$SrSO_4 + 4C = SrS + 4CO$$

Schwefelsaures Strontium	Kohlenstoff	Schwefelstrontium	Kohlenstoffmonoxyd

b). beim Glühen von kohlensaurem Strontium in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Kohlensäurestrom [1]) entsprechend der Gleichung:

$$2SrCO_3 + CO_2 + CS_2 = 2SrS + 4CO_2$$

Strontiumkarbonat	Kohlendioxyd	Schwefelkohlenstoff	Schwefelstrontium	Kohlendioxyd

Das Strontiummonosulfid bildet, nach der ersteren Methode dargestellt, eine graue von Kohlenteilchen gefärbte Masse, während es aus dem Strontiumkarbonat durch Glühen in einer schwefelkohlenstoffreichen Kohlendioxydatmosphäre als schneeweisses Produkt erhalten wird. Wie das Schwefelbaryum wird es von heissem Wasser gelöst, gleichzeitig jedoch zersetzt, indem es sich gemäss der Gleichung:

$$2SrS + 2H_2O = Sr(SH)_2 + Sr(OH)_2$$

Schwefelstrontium	Wasser	Strontiumsulfhydrat	Strontiumhydroxyd

in Strontiumsulfhydrat und Strontiumhydroxyd verwandelt, die beide in Wasser leicht löslich sind.

Das Schwefelstrontium wird vielfach als Ausgangsmaterial [2]) zur Darstellung von anderen Strontiumverbindungen benutzt.

2). Das **Vierfachschwefelstrontium** oder Strontiumtetrasulfid [3]) $= SrS_4$ bildet sich beim Erhitzen von 1 Molekul Strontiummonosulfid und 3 Atomen Schwefel mit etwas Wasser gemäss der Gleichung:

$$SrS + S_3 = SrS_4$$

Strontiummonosulfid	Schwefel	Strontiumtetrasulfid

und scheidet sich beim Eindunsten der so erhaltenen Lösung (bei gewöhnlicher

---

[1]) Siehe Erkl. 786.
[2]) „ „ 787.
[3]) „ „ 788.

Temperatur) als zähe, rotgefärbte, sirupöse Masse aus, welche in der Kälte (bei 8° etwa) kristallinisch wird und eine gelbere Farbe annimmt. Beider Zusammensetzung ist $SrS_4 + 6H_2O$.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfliesst beim Stehen an der Luft äusserst schnell und geht in wässeriger Lösung bei Berührung mit der atmosphärischen Luft unter Schwefelabscheidung in unterschwefligsaures Salz über:

$$SrS_4 + 3O = SrS_2O_3 + 2S$$

Strontium-tetrasulfid, Sauerstoff, Unterschwefligsaures Strontium, Schwefel

---

69). Ueber die Verbindung des Strontiums mit Schwefel und Wasserstoff.

Ueber das Strontiumsulfhydrat.

Frage 201. Was ist von dem Strontiumsulfhydrat zu bemerken?

Antwort. Das Strontiumsulfhydrat oder Strontiumhydrosulfid [1]) $= Sr(SH)_2$ entsteht in wässeriger Lösung:

1). durch kurzes Erhitzen von Strontiummonosulfid mit wenig Wasser [2]) entsprechend der Gleichung:

$$2SrS + 2H_2O = Sr(SH)_2 + Sr(OH)_2$$

Strontium-monosulfid, Wasser, Strontium-hydrosulfid, Strontium-hydroxyd

2). beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige Strontiumhydratlösung nach der Gleichung:

$$Sr(OH)_2 + 2H_2S = Sr(SH)_2 + 2H_2O$$

Strontium-hydroxyd, Schwefel-wasserstoff, Strontium-hydrosulfid, Wasser

Es kristallisiert aus seiner wässerigen Lösung, wenn diese im Vakuum neben Schwefelsäure verdunstet wird, in wasserhaltigen, gestreiften Prismen, welche schon beim gelinden Erhitzen ihr Kristallwasser verlieren und unter Schwefelwasserstoffabgabe in Monosulfid verwandelt werden gemäss der Gleichung:

Erkl. 789. Für das Strontiumsulfhydrat wird auch noch die Bezeichnung „Strontiumthiohydrat" gebraucht.

Erkl. 790. Wird das Strontiumsulfid anhaltend und mit vielem Wasser erhitzt, so verwandelt es sich vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Strontiumhydroxyd um gemäss der Gleichung:

$$SrS + 2H_2O = Sr(OH)_2 + H_2S$$

Schwefel-strontium, Wasser, Strontium-hydroxyd, Schwefel-wasserstoff

---

[1]) Siehe Erkl. 789.
[2]) „ „ 790.

$$Sr(SH)_2 = SrS + H_2S$$

$Sr(SH)_2$	SrS	H_2S
Strontium-sulfhydrat	Strontium-monosulfid	Schwefelwasserstoff

Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich und verwandelt sich an der Luft langsam unter Sauerstoffaufnahme in ein weisses Pulver, welches aus unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Strontium besteht[1]).

In wässeriger Lösung oxydiert es sich langsam zu unterschwefligsaurem Strontium gemäss der Gleichung:

$$Sr(SH)_2 + 2O_2 = SrS_2O_3 + H_2O$$

$Sr(SH)_2$	$2O_2$	SrS_2O_3	H_2O
Strontium-sulfhydrat	Sauerstoff	Unterschwefligsaures Strontium	Wasser

[1]) Siehe Erkl. 791.

Erkl. 791. Die Umwandlung des Strontiumsulfhydrats durch den atmosphärischen Sauerstoff lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Sr(SH)_2 + 4O_2 = SrS_2O_3 + SrSO_4 + H_2S + H_2O$$

$2Sr(SH)_2$	$4O_2$	SrS_2O_3	$SrSO_4$	H_2S	H_2O
Strontium-sulfhydrat	Sauerstoff	Unterschwefligsaures Strontium	Schwefelsaures Strontium	Schwefelwasserstoff	Wasser

70). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit Schwefel und Sauerstoff, über die schwefelsauren Salze des Strontiums.

Frage 202. Was ist von den verschiedenen schwefelsauren Strontiumsalzen bemerkenswert?

Antwort. Von Wichtigkeit sind folgende schwefelsauren Strontiumsalze[1]):

a). Schwefligsaures Strontium $= SrSO_3$,

b). Schwefelsaures Strontium $= SrSO_4$,

c). Unterschwefligsaures Strontium $= SrS_2O_3$.

1). Das **schwefligsaure Strontium** oder Strontiumsulfit $= SrSO_3$ lässt sich am einfachsten durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorstrontium und schwefligsaurem Natrium in wässeriger Lösung erhalten. Es bildet sich hierbei im Sinne folgender Gleichung:

$$SrCl_2 + Na_2SO_3 = SrSO_3 + 2NaCl$$

$SrCl_2$	Na_2SO_3	$SrSO_3$	$2NaCl$
Strontiumchlorid	Schwefligsaures Natrium	Schwefligsaures Strontium	Chlornatrium

Es kristallisiert beim Verdunstenlassen seiner wässerigen Lösungen in sehr kleinen, flachen Tafeln und ist in Wasser leicht[2]), in Alkohol schwer löslich. Beim Aufbewahren an der Luft geht es unter

[1]) Siehe Erkl. 792.
[2]) „ „ 793.

Erkl. 792. Ferner sind dargestellt, aber von geringerer Bedeutung:

das dithionsaure Strontium $= SrS_2O_6$ und
das tetrathionsaure Salz $= SrS_4O_6$.

Sie werden in gleicher Weise wie die entsprechenden Baryumsalze gewonnen.
Mithin kann

1). das dithionsaure oder unterschwefelsaure Strontium aus dem dithionsauren Mangansalze[1]) vermittelst Schwefelstrontium erhalten werden:

$$Mn_2S_2O_6 + SrS = SrS_2O_6 + MnS$$

$Mn_2S_2O_6$	SrS	SrS_2O_6	MnS
Unterschwefelsaures Mangan	Schwefelstrontium	Unterschwefelsaures Strontium	Schwefelmangan

Es kristallisiert mit 4 Molekulen Kristallwasser in sechsseitigen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

2). Das tetrathionsaure Strontium $= SrS_4O_6$ lässt sich durch Eintragen von Jod in

[1]) Siehe Erkl. 1531 Bd. I.

das mit wenig Wasser zu einem Brei angerührte unterschwefligsaure Salz $= SrS_2O_3$ bereiten. Letzteres wird hierdurch glatt in tetrathionsaures Salz übergeführt:

$$SrS_2O_3 + J_2 = SrS_4O_6 + SrJ_2$$

Unterschwefligsaures Strontium — Jod — Tetrathionsaures Strontium — Jodstrontium

Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösungen scheidet es sich (unter teilweiser Zersetzung) in dünnen Nadeln aus, welche die Zusammensetzung: $SrS_4O_6 + 6H_2O$ besitzen.

Erkl. 793. In wässeriger schwefliger Säure ist das Strontiumsulfit ebenfalls sehr leicht löslich; vielleicht geht es hierbei in saures Salz über entsprechend der Gleichung:

$$SrSO_3 + H_2SO_3 = SrH_2(SO_3)_2$$

Schwefligsaures Strontium — Schweflige Säure — Saures schwefligsaures Strontium

Bislang konnte zwar das saure Sulfit als solches in fester Form nicht isoliert werden, weil es in mässig konzentrierter Lösung bereits wieder in neutrales Salz und schweflige Säure zerfällt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

$$SrH_2(SO_3)_2 = SrSO_3 + H_2SO_3$$

Saures schwefligsaures Strontium — Neutrales schwefligsaures Strontium — Schweflige Säure

Erkl. 794. Der Coelestin ($SrSO_4$) hat seinen Namen von der himmelblauen (coelestis, im Lateinischen = himmlisch) Farbe erhalten, welche gewisse Arten dieses Minerals, so namentlich die von Dornburg bei Jena, besitzen. Er findet sich ferner neben dem Karbonat bei Strontian in Schottland, ebenfalls am Montmartre bei Paris und zwar hier neben Calciumsulfat (Gips).

Erkl. 795. Zum Auflösen von 1 Teil Strontiumsulfat sind bei gewöhnlicher Temperatur 6895 Teile und bei 100° sogar 9638 Teile Wasser nötig.

Erkl. 796. Auch das natürliche Strontiumsulfat wird durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali in Karbonat übergeführt.

Erkl. 797. Behandelt man das neutrale schwefelsaure Strontium mit konzentrierter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in saures Salz nach folgender Gleichung:

$$SrSO_4 + H_2SO_4 = SrH_2(SO_4)_2$$

Schwefelsaures Strontium — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Strontium

Es sei hier erwähnt, dass derartige saure Salze nicht als lockere Vereinigungen von neutralem Salz und Säure, also im vorliegenden Falle als $SrSO_4 + H_2SO_4$ aufzufassen sind, vielmehr sind dieselben als Salze zu betrachten, welche, wie aus nachfolgendem Schema ersichtlich:

Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Salz über gemäss der Gleichung:

$$2SrSO_3 + O_2 = 2SrSO_4$$

Schwefligsaures Strontium — Sauerstoff — Schwefelsaures Strontium

Durch Erhitzen wird es in ein Gemisch von Strontiummonosulfid und Strontiumsulfat übergeführt, deren Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$4SrSO_3 = SrS + 3SrSO_4$$

Schwefligsaures Strontium — Schwefelstrontium — Schwefelsaures Strontium

2). Das **schwefelsaure Strontium** oder Strontiumsulfat $= SrSO_4$, welches in der Natur als Coelestin [1]) vorkommt, wird im allgemeinen durch Ausfällen von Strontiumsalzlösungen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen; so bildet es sich z. B. auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer wässerigen Strontiumchloridlösung gemäss der Gleichung:

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 + 2HCl$$

Strontiumchlorid — Schwefelsäure — Schwefelsaures Strontium — Chlorwasserstoffsäure

Dasselbe bildet ein weisses Pulver, welches in reinem Wasser nur wenig löslich [2]) ist. Durch Lösungen von kohlensaurem Alkali [3]) wird es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen in kohlensaures Salz entsprechend der Gleichung:

$$SrSO_4 + K_2CO_3 = SrCO_3 + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Strontium — Kohlensaures Kalium — Kohlensaures Strontium — Schwefelsaures Kalium

übergeführt [4]). Beim Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen wird es zu Strontiumsulfid reduziert gemäss der Gleichung:

$$SrSO_4 + 4C = SrS + 4CO$$

Schwefelsaures Strontium — Kohlenstoff — Strontiummonosulfid — Kohlenoxyd

3). Das **unterschwefligsaure Strontium** oder Strontiumthiosulfat $= SrS_2O_3$

---

[1]) Siehe Erkl. 794.
[2]) „ „ 795.
[3]) „ „ 796.
[4]) „ „ 797.

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

2 Molekule Schwefelsäure

$$SO_2\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}>Sr<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}SO_2$$

Saures schwefelsaures Strontium

aus 2 Molekulen Säure in der Weise entstanden sind, dass darin 2 Wasserstoffatome, und zwar aus jedem Säuremolekul eins, durch das zweiwertige Element Strontium ersetzt sind.

Erkl. 798. 100 Teile Wasser lösen bei 13° etwa 15 Teile des kristallisierten Salzes.

Erkl. 799. Die Zersetzung des unterschwefligsauren Strontiums beim Erhitzen verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$6SrS_2O_3 = SrS + 3SrSO_4 + 2SrSO_3 + 6S$$

Unterschwefligsaures Strontium, Schwefelstrontium, Schwefelsaures Strontium, Schwefligsaures Strontium, Schwefel

wird wie das Baryumsalz durch Wechselzersetzung zwischen Natriumthiosulfat und essigsaurem Strontium entsprechend der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + Sr(C_2H_3O_2)_2 = SrS_2O_3 + 2NaC_2H_3O_2$$

Unterschwefligsaures Natrium, Essigsaures Baryum, Unterschwefligsaures Strontium, Essigsaures Natrium

erhalten.

Es kristallisiert beim Eindampfen der wässerigen Lösung in grossen, glänzenden, rhombischen Kristallen von der Zusammensetzung: $SrS_2O_3 + 5H_2O$. In Wasser ist es leicht [1]), in Alkohol schwer löslich. An der Luft verwittert es unter Verlust seines Kristallwassers. Beim Erhitzen des wasserfreien Salzes findet totale Zersetzung [2]) statt, indem Monosulfid, Sulfat und Sulfit neben Schwefel gebildet werden.

[1]) Siehe Erkl. 798.
[2]) „ „ 799.

71). Ueber die Strontiumsalze der Phosphorsäuren, die Strontiumphosphate.

Frage 203. Was ist von den phosphorsauren Salzen des Strontiums zu bemerken?

Antwort. Genauer untersucht sind folgende phosphorsauren Strontiumsalze [1]):

a). Neutrales orthophosphorsaures Strontium $= Sr_3P_2O_8$,

b). Einfachsaures orthophosphorsaures Strontium $= SrHPO_4$,

c). Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium $= SrH_4P_2O_8$.

1). Das **neutrale orthophosphorsaure Strontium** oder Strontiumorthophosphat $= Sr_3P_2O_8$ bildet sich bei der Einwirkung von Strontiumchlorid auf neutrales Natriumorthophosphat in wässeriger Lösung gemäss der Gleichung:

$$3SrCl_2 + 2Na_3PO_4 = Sr_3P_2O_8 + 6NaCl$$

Strontiumchlorid, Neutrales Natriumorthophosphat, Neutrales Strontiumorthophosphat, Chlornatrium

[1]) Siehe Erkl. 800.

Erkl. 800. Von geringerer Wichtigkeit sind die folgenden phosphorsauren Strontiumsalze:

a). Das phosphorigsaure Strontium $= SrHPO_3$,

b). das unterphosphorigsaure Strontium $= Sr(H_2PO_2)_2$.

1). Das phosphorigsaure Strontium oder Strontiumphosphit $= SrHPO_3$ entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösungen von phosphorigsaurem Natrium und Chlorstrontium gemäss der Gleichung:

$$Na_2HPO_3 + SrCl_2 = SrHPO_3 + 2NaCl$$

Phosphorigsaures Natrium, Strontiumchlorid, Phosphorigsaures Strontium, Chlornatrium

Es scheidet sich als ein schwer löslicher, kristallinischer Niederschlag aus, welcher stets

wasserhaltig ist und folgende Zusammensetzung besitzt: $SrHPO_3 + 1^1/_2 H_2O$.

2). Das unterphosphorigsaure Strontium $= Sr(H_2PO_2)_2$ entsteht, wie das analoge Baryumsalz, beim Kochen von Strontianwasser mit Phosphor; hierbei bildet es sich neben Phosphorwasserstoff im Sinne folgender Gleichung:

$$8P + 3Sr(OH)_2 + 6H_2O = 3Sr(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$$

Phosphor	Strontiumhydroxyd	Wasser	Unterphosphorigsaures Strontium	Phosphorwasserstoff

Es kristallisiert wasserfrei in luftbeständigen Blättchen, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich total, indem gemäss der Gleichung:

$$7Sr(H_2PO_2)_2 = 3Sr_2P_2O_7 + Sr(PO_3)_2 + 6PH_3 + 4H_2 + H_2O$$

Unterphosphorigsaures Strontium	Pyrophosphorsaures Strontium	Metaphosphorsaures Strontium	Phosphorwasserstoff	Wasserstoff	Wasser

pyrophosphorsaures und metaphosphorsaures Strontium neben Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Wasser gebildet werden.

Das bei der Zersetzung des unterphosphorigsauren Strontiums entstehende pyrophosphorsaure Strontium $= Sr_2P_2O_7$ ist auch durch Umsetzung zwischen Strontiumnitrat und pyrophosphorsaurem Natrium darzustellen. Es bildet sich hierbei im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2Sr(NO_3)_2 + Na_4P_2O_7 = Sr_2P_2O_7 + 4NaNO_3$$

Salpetersaures Strontium	Pyrophosphorsaures Natrium	Pyrophosphorsaures Strontium	Salpetersaures Natrium

Dasselbe scheidet sich bei obiger Reaktion als amorphes, weisses Pulver von der Zusammensetzung: $Sr_2P_2O_7 + H_2O$ aus.

Wie das analoge Baryumsalz bildet es eine weisse, kristallinische Masse, welche wasserhaltig ist und selbst beim Erhitzen (bis 100°) ihr Wasser nicht vollständig abgibt. Es ist in Wasser schwer, in verdünnter Salz-, Salpeter- und Essigsäure leichter löslich.

2). Das **einfachsaure orthophosphorsaure Strontium** oder Distrontiumphosphat $= SrHPO_4$ entsteht bei der Umsetzung zwischen wässerigen Lösungen von Strontiumchlorid und Dinatriumphosphat entsprechend der Gleichung:

$$SrCl_2 + Na_2HPO_4 = SrHPO_4 + 2NaCl$$

Strontiumchlorid	Dinatriumphosphat	Distrontiumphosphat	Chlornatrium

Es scheidet sich als weisse, kristallinische, in Wasser gleichfalls schwer lösliche Masse ab, die von verdünnten Säuren gelöst, zugleich aber in zweifachsaures Phosphat übergeführt wird, wie das neutrale Phosphat.

3). Das **zweifachsaure orthophosphorsaure Strontium** oder Monostrontiumphosphat $= SrH_4P_2O_8$ kann nach folgenden Methoden erhalten werden:

a). durch Auflösen von Tristrontium- und Distrontiumphosphat in verdünnten Säuren entsprechend den Gleichungen:

$$Sr_3P_2O_8 + 4HCl = SrH_4P_2O_8 + 2SrCl_2$$

Neutrales Strontiumorthophosphat	Chlorwasserstoffsäure	Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium	Strontiumchlorid

$$2SrHPO_4 + 2HCl = SrH_4P_2O_8 + SrCl_2$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Strontium	Chlorwasserstoffsäure	Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium	Strontiumchlorid

b). wenn neutrales und einfachsaures Strontiumphosphat in der den folgenden Gleichungen entsprechenden Mengen Phosphorsäure aufgelöst werden:

$$Sr_3P_2O_8 + 4H_3PO_4 = 3SrH_4P_2O_8$$

Neutrales Strontiumorthophosphat	Phosphorsäure	Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium

$$SrHPO_4 + H_3PO_4 = SrH_4P_2O_8$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Strontium — Phosphorsäure — Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium

Es bildet eine kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, welche beim Stehen langsam, beim Erhitzen schneller in einfachsaures Salz übergeht gemäss der Gleichung:

$$SrH_4P_2O_8 = SrHPO_4 + H_3PO_4$$

Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium — Einfachsaures orthophosphorsaures Strontium — Phosphorsäure

72). Ueber die arsen-, antimon- und borsauren Strontiumsalze.

Frage 204. Was ist von den Strontiumsalzen der Arsen-, Antimon- und Borsäuren anzuführen?

Antwort. Von den im allgemeinen nicht eingehender untersuchten arsen-, antimon- und borsauren Strontiumsalzen seien die folgenden kurz besprochen:

a). Neutrales orthoarsensaures Strontium . . . $= Sr_3(AsO_4)_2$,

b). Metaantimonsaures Strontium . . . . $= Sr(SbO_3)_2$,

c). Neutrales metaborsaures Strontium . . . $= Sr(BO_2)_2$.

1). Das **neutrale orthoarsensaure Strontium** oder Strontiumarsenat[1]) $=$ $Sr_3(AsO_4)_2$ entsteht beim Neutralisieren von wässeriger Orthoarsensäure mittelst überschüssiger Strontiumhydratlösung gemäss der Gleichung:

$$2\,H_3AsO_4 + 3\,Sr(OH)_2 = Sr_3(AsO_4)_2 + 6\,H_2O$$

Orthoarsensäure — Strontiumhydroxyd — Neutrales Strontiumorthoarsenat — Wasser

Es wird als weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver erhalten.

2). Das **antimonsaure Strontium** $=$ $Sr(SbO_3)_2$ wird auf Zusatz von Chlor-

Erkl. 801. Das einfachsaure orthoarsensaure Strontium, welches beim Vermischen der wässerigen Lösungen von einfachsaurem orthoarsensaurem Natrium und Strontiumchlorid gemäss der Gleichung:

$$Na_2HAsO_4 + SrCl_2 = SrHAsO_4 + 2\,NaCl$$

Einfachsaures orthoarsensaures Natrium — Strontiumchlorid — Einfachsaures orthoarsensaures Strontium — Chlornatrium

erhalten wird, bildet ein körniges Kristallpulver von folgender Zusammensetzung: $2\,SrHAsO_4 + 3\,H_2O$. Dasselbe ist im übrigen nicht weiter untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 801.

Erkl. 802. Zu erwähnen ist, dass beim Zusammenschmelzen von Strontian mit Borsäureanhydrid auch die folgenden polyborsauren Verbindungen:

$$B_2O_3 + 3\,SrO = Sr_3B_2O_6$$

und

$$3\,B_2O_3 + SrO = SrB_6O_{10}$$

entstehen. Von diesen ist die Substanz $Sr_3B_2O_6$ als Derivat der Orthoborsäure zu betrachten und zwar aus 2 Molekulen Orthoborsäure durch Ersatz der sämtlichen 6 Wasserstoffatome durch 3 Strontiumatome entstanden zu denken, wie es nachfolgendem Schema entspricht:

```
B OH          B O >Sr
  OH            O
  OH            O \
                   >Sr
B OH          B O /
  OH            O \
  OH            O  >Sr
```

2 Molekule Orthoborsäure — Tristrontiumdiorthoborat

Das Produkt SrB_6O_{10} ist dagegen das Strontiumsalz, eine Säure, welche durch Austritt von 8 Molekulen Wasser aus 6 Molekulen Orthoborsäure sich bildet und dementsprechend die Formel: $6\,B(OH)_3 - 8\,H_2O = H_2B_6O_{10}$ besitzt.

Erkl. 803. Kieselsaure Strontiumsalze sind nicht bekannt.

strontiumlösung zu einer Lösung von antimonsaurem Kalium erhalten gemäss der Gleichung:

$$SrCl_2 + 2\,KSbO_3 = Sr(SbO_3)_2 + 2\,KCl$$

Strontiumchlorid	Metaantimonsaures Kalium	Metaantimonsaures Strontium	Chlorkalium

Es scheidet sich in Form eines flockigen Niederschlags aus, welcher langsam kristallinisch wird und die Zusammensetzung: $Sr(SbO_3)_2 + 6\,H_2O$ besitzt.

3). Das **neutrale metaborsaure Strontium** oder Strontiummetaborat $= Sr(BO_2)_2$ bildet sich neben anderen borsauren Strontiumsalzen [1]) beim Zusammenschmelzen von Strontiumoxyd (Strontian) mit Borsäureanhydrid gemäss der Gleichung:

$$SrO + B_2O_3 = Sr(BO_2)_2$$

Strontiumoxyd	Borsäureanhydrid	Neutrales metaborsaures Strontium

Dasselbe kristallisiert in glatten, säulenförmigen Kristallen und ist in Wasser unlöslich.

[1]) Siehe die Erkl. 802 und 803.

III. Ueber das Calcium.

Symbol = Ca. Atomgewicht = 40. Zweiwertig.

1). Ueber die Darstellung des Calciums im allgemeinen.

Frage 205. Wie wird Calcium in metallischem Zustande gewonnen?

Antwort. Metallisches Calcium [1]) wird

1). am praktischsten durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium dargestellt. Letzteres wird durch den elektrischen Strom gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 = Ca + Cl_2$$

Chlorcalcium	Calcium	Chlor

in seine Bestandteile Calcium und Chlor zerlegt. Ausserdem lässt es sich gewinnen:

2). durch anhaltendes Glühen von wasserfreiem Jodcalcium mit Natrium in

[1]) Siehe Erkl. 804.

Erkl. 804. Das Calcium gehört zu denjenigen Elementen, welche in der Natur am häufigsten vorkommen. Während es wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft niemals als Metall in der Natur angetroffen wird, nehmen seine Salze in hervorragendem Masse an der Bildung unserer Erdkruste teil. Zu denselben gehören hauptsächlich das kohlensaure Salz ($CaCO_3$), aus welchem die sehr verbreiteten Mineralien bezw. Gesteine: Kalkspat, Arragonit, Marmor, Kreide, Kalkstein bestehen, das schwefelsaure Salz ($CaSO_4$), welches unter der Bezeichnung Gips und Anhydrit ebenfalls sehr häufig vorkommt, ferner verschiedene phosphorsauren Salze, unter denen besonders der Apatit und Phosphorit, beide von der Zu-

sammensetzung: $3Ca_3P_2O_8 + CaF_2$, Bedeutung haben, das wichtige fluorwasserstoffsaure Salz (CaF_2), welches als Mineral die Bezeichnung Flussspat führt, und vor allem die zahlreichen kieselsauren Salze, welche einen Hauptbestandteil der sog. Silikatmineralien und Silikatgesteine bilden. Auch in der Ackerkrume, welche ja durch Verwitterung der Gebirge entstanden ist, kommen zahlreiche Calciumverbindungen vor.

Erkl. 805. Jodcalcium wird von metallischem Natrium nur unter Druck zersetzt, weshalb zu dieser Operation Tiegel mit fest aufschraubbaren Deckeln verwandt werden müssen.

Erkl. 806. Das nach der Methode 3 gewonnene Calcium ist jedoch nie völlig rein, da es stets etwas Zink zurückhält und aus dem eisernen Gefässe immer Spuren von Eisen aufnimmt.

Erkl. 807. Zu bemerken ist noch, dass Calciumoxyd ebenso wie Baryum- und Strontiumoxyd durch Glühen mit Kohle, Eisen, metallischem Natrium u. s. w. nicht zu Metall reduziert werden kann; dieses Verhalten der genannten Oxyde ist auf ihre Nichtschmelzbarkeit zurückzuführen.

verschlossenen Gefässen, wobei folgende Umsetzung stattfindet [1]:

$$CaJ_2 + 2Na = Ca + 2NaJ$$

Jodcalcium Natrium Calcium Jodnatrium

3). durch Erhitzen von entwässertem Chlorcalcium mit Zink und Natrium im bedeckten eisernen Tiegel bei Rotglut [2]. Gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 + Zn + 2Na = (Ca + Zn) + 2NaCl$$

Chlorcalcium, Zink, Natrium, Legierung von Calcium und Zink, Chlornatrium

bildet sich hierbei eine Legierung von Calcium mit Zink, aus welcher sich letzteres durch sog. Destillation infolge seiner Flüchtigkeit beseitigen lässt [3].

[1] Siehe Erkl. 805.
[2] " " 806.
[3] " " 807.

2). Ueber die Eigenschaften des Calciums im allgemeinen.

Frage 206. Welche Eigenschaften besitzt das metallische Calcium?

Antwort. Das Calcium [1] ist ein gelbes, glänzendes Metall vom spezifischen Gewicht 1,55—1,6. Es ist leicht hämmerbar, in diesem Zustande aber spröde. Seine Härte liegt zwischen der des Bleies und Zinks. An trockener Luft ist es verhältnismässig beständig, während es in feuchter Atmosphäre ziemlich schnell graue Farbe annimmt, indem es sich in Oxyd und weiter in Hydroxyd verwandelt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Funkensprühen und Ausstrahlung eines gelben Lichts zu Oxyd. Ferner wird von demselben das Wasser selbst bei gewöhnlicher Temperatur äusserst energisch zersetzt, wobei es entsprechend der Gleichung:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Calcium, Wasser, Calciumhydroxyd, Wasserstoff

unter Wasserstoffentwickelung in Calciumoxydhydrat verwandelt wird.

Erkl. 808. Calcium wurde im Jahre 1808 zuerst von *Davy* aus dem Oxyd mittelst des galvanischen Stromes isoliert.

[1] Siehe Erkl. 808.

Mit gewissen Elementen: Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor vereinigt es sich bei höherer Temperatur ünter Feuererscheinung, wobei es in Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- bezw. Phosphorcalcium übergeführt wird. In verdünnten Säuren [1]) löst es sich äusserst stürmisch unter Wasserstoffentwickelung.

[1]) Siehe Erkl. 809.

Erkl. 809. Während das metallische Calcium z. B. von verdünnter Salpetersäure mit grosser Heftigkeit, meist unter Feuererscheinung, zu salpetersaurem Salz entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Calcium}}{Ca} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Calcium}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

gelöst wird, wird es von konzentrierter rauchender Salpetersäure gar nicht angegriffen.

---

73). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Frage 207. Was ist über die Calciumoxyde besonders hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

Antwort. Das Calcium vermag sich mit Sauerstoff zu folgenden zwei Verbindungen zu vereinigen:

a). CaO = Calciummonoxyd,

b). CaO_2 = Calciumsuperoxyd.

1). Das **Calciummonoxyd** [1]) [CaO] wird fast ausschliesslich durch Glühen [2]) [„Brennen"] von kohlensaurem Calcium im Luftstrom gewonnen und entsteht [3]) hierbei gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CaCO_3} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

In reiner Form bildet es eine weisse, amorphe, unschmelzbare, leicht zerreibliche Masse vom spezifischen Gewicht 3,1 bis 3,2. An der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an und geht dabei gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}$$

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{CaCO_3}$$

in Calciumhydroxyd und Calciumkarbonat über. Kristallisiert kann es auch erhalten werden und zwar durch Glühen grösserer Mengen von Calciumnitrat. Es entsteht hierbei im Sinne der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 810.
[2]) „ „ 811.
[3]) „ „ 812.

Erkl. 810. Für das Calciummonoxyd sind noch folgende Bezeichnungen: Calciumoxyd, gebrannter Kalk, Aetzkalk, Kalk, Kalkerde gebräuchlich. — In fremden Sprachen heisst das Calciumoxyd: lateinisch = Calcium oxydatum causticum, Calcaria caustica, Calcaria usta; englisch = Lime, Quicklime; französ. = Chaux, Chaux vive, Terre calcaire, Oxyde de calcium; dänisch und holländ. = Kalk; arabisch = Ahuk, Ghir; chinesisch = Lô-chen-ché; portugiesisch und spanisch = Cal; italien. = Calce; indisch = Chunna; persisch = Nooreh; polnisch = Wapno; russisch = Genaïa izvest; schwedisch = Oslaeckt kalk; im Tamil = Chunamdoo; türkisch = Kiretsch.

Erkl. 811. Zu erwähnen ist das Verhalten des Calciumkarbonats beim Glühen. Nur dann lässt es sich nämlich vollständig in Oxyd verwandeln, wenn das frei gewordene Kohlendioxyd weggeschafft wird, wie es z. B. beim Erhitzen im Luftstrome der Fall ist. Durch Glühen in einer Atmosphäre von reinem Kohlendioxyd kann dagegen das kohlensaure Calcium nur äusserst schwierig und stets nur spurenweise, ja nach einigen Untersuchungen überhaupt nicht, in Oxyd übergeführt werden.

Erkl. 812. Wegen der äusserst vielseitigen Anwendung des mit Wasser gelöschten Kalkes geschieht die Darstellung des Calciumoxyds im Grossen. Zum Glühen oder Brennen des kohlensauren Calciums dienen besondere Oefen, sog. Kalköfen, deren Konstruktion für einen ununterbrochenen Betrieb berechnet ist. Als Material kommen nur die natürlich vorkommenden Arten

des kohlensauren Calciums, besonders die Kalksteine, in Frage. Dieselben werden in mittelgrosse Stücken zerschlagen und von oben in die Oefen gefüllt, welche im Längsdurchschnitt die in Fig. 11 angedeutete Form besitzen.

Das Heizmaterial, die Steinkohlen, liegen auf einem seitlichen Roste R. Die Flammen und heissen Verbrennungsgase durchstreichen das von oben nachgeschüttete Material, während der gebrannte Kalk in dem Masse, wie er entsteht, durch die der Rostfeuerung gegenüberliegende seitliche Oeffnung O herausgezogen wird, indem so ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht ist. Oefen von solcher Konstruktion waren bis vor Kurzem ausschliesslich im Gebrauch, wiewohl sie den einen Uebelstand besitzen, dass ein völlig gleichmässig gebrannter Kalk nicht gewonnen wird. Zweckmässiger, aber weit komplizierter, sind die sog. *Hoffmann*schen Ringöfen, welche auch zum Brennen von Ziegeln, Thonwaaren, Cement u. s. w. benutzt werden können.

Figur 11.



Erkl. 813. Das nach dem Entdecker *Drummond* benannte *Drummond*sche Kalklicht wird gewöhnlich in der Weise erzeugt, dass in die Spitze einer Knallgasstichflamme ein zugeschärftes Stück Kreide eingeführt wird. Die beim Verbrennen der Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff erzeugte sehr hohe Temperatur (Weissglut) zerlegt zunächst die Kreide unter Kohlendioxydentwickelung in Calciumoxyd, und dieses strahlt bei der Weissgluttemperatur ein hellstrahlendes, intensiv weisses, auf weite Entfernungen sichtbares Licht aus. (Siehe Bd. I Seite 99 Experiment 47.)

Erkl. 814. Gleich dem Strontiumdioxyd lässt sich auch das Calciumsuperoxyd nicht direkt aus dem Monoxyd durch Erhitzen an der Luft darstellen. Dagegen soll nach *Struve* beim Erhitzen von kohlensaurem Calcium in einer Sauer-

$$Ca(NO_3)_2 = CaO + 2NO + 3O$$

Salpetersaures Calcium — Calciumoxyd — Stickstoffoxyd — Sauerstoff

und bildet alsdann durchsichtige Würfel vom spezifischen Gewicht 3,25, welche der Feuchtigkeit sowie dem Kohlendioxyd gegenüber weit beständiger sind als das amorphe Produkt. Mit nicht zu vielem Wasser vereinigt sich das Calciumoxyd („der gebrannte Kalk") unter lebhafter Selbsterwärmung, indem es in ein weisses, voluminöses Pulver von Calciumhydrat („gelöschtem Kalk") zerfällt entsprechend der Gleichung:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Calciumoxyd — Wasser — Calciumhydroxyd

Von Säuren wird es unter Bildung von Salzen aufgelöst, z. B. löst es sich in Chlorwasserstoffsäure zu Calciumchlorid auf gemäss der Gleichung:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

Calciumoxyd — Chlorwasserstoffsäure — Calciumchlorid — Wasser

Beim Erhitzen mittelst des Knallgasgebläses glüht das Calciumoxyd unter Ausstrahlung eines intensiven, unerträglich blendenden, weissen Lichts [*Drummond*sches Kalklicht [1]].

Der gebrannte Kalk ist in der Technik eine äusserst wichtige Substanz; als solcher findet er jedoch weniger Anwendung, meistens wird er als sog. gelöschter Kalk benutzt.

2). Das **Calciumdi-** oder **-superoxyd** $= CaO_2$ bildet [2]) sich beim Vermischen einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kalkwasser [3]) im Sinne der folgenden Gleichung:

$$H_2O_2 + Ca(OH)_2 = CaO_2 + 2H_2O$$

Wasserstoffsuperoxyd — Calciumhydroxyd — Calciumsuperoxyd — Wasser

Es scheidet sich hierbei als schuppiges, wasserhaltiges, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver aus von der Zusammensetzung: $CaO_2 + 8H_2O$ und gleicht völlig dem Strontiumsuperoxyd. Wie dieses gibt

---

[1]) Siehe Erkl. 813.
[2]) „ „ 814.
[3]) „ „ 815.

stoffatmosphäre bis zur Rotglut etwas Superoxyd entstehen. Von praktischer Bedeutung ist indessen allein die Gewinnung aus Wasserstoffsuperoxyd mittelst Kalkwasser.

Erkl. 815. Unter Kalkwasser versteht man — analog dem Baryt- und Strontianwasser — eine wässerige Auflösung von Calciumoxydhydrat.

Erkl. 816. Baryumsuperoxyd verliert erst in heller Rotglut die Hälfte seines Sauerstoffs, indem es gleichzeitig schmilzt.

es bei 130° sein Wasser ab und geht in (wasserfreies) schneeweisses, amorphes Dioxyd über. Letzteres verwandelt sich bei beginnender Rotglut, ohne zu schmelzen [1]), unter Verlust der Hälfte seines Sauerstoffs in Calciumoxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumsuperoxyd}}{2\,CaO_2} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{2\,CaO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

[1]) Siehe Erkl. 816.

74). Ueber die Verbindung des Calciums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Ueber das Calciumhydroxyd.

Formel = $Ca(OH)_2$. Molekulargewicht = 74.

Frage 208. Wie gewinnt man Calciumhydroxyd, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

Antwort. Das Calciumhydroxyd, Calciumoxydhydrat oder der gelöschte Kalk = $Ca(OH)_2$ entsteht hauptsächlich nach folgenden zwei Methoden:

1). beim Uebergiessen von gebranntem Kalk mit seinem halben Gewicht Wasser, wobei ersterer unter starker Selbsterwärmung sich mit dem Wasser entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}$$

zu Calciumhydroxyd vereinigt [1]).

2). Auf Zusatz von Alkalien zu konzentrierten Calciumsalzlösungen; z. B. fällt Natriumhydrat aus einer konzentrierten Chlorcalciumlösung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

alles Calcium als Hydrat aus, neben welchem sich Kochsalz bildet, das in Lösung bleibt.

Das Calciumhydroxyd bildet ein zartes, lockeres, weisses Pulver vom spezifischen

[1]) Siehe Erkl. 817.

Erkl. 817. Die Ueberführung des gebrannten Kalks in Calciumhydroxyd oder gelöschten Kalk wird gewöhnlich als „Löschen des Kalks" bezeichnet. Dabei kommt es wesentlich auf die Menge des angewandten Wassers, sowie auf die Reinheit des gebrannten Kalks an. Nimmt man etwa halbsoviel Wasser als Kalk dem Gewicht nach, so erhält man fast reines körniges Calciumhydroxyd, weil das überschüssige Wasser infolge der die Reaktion begleitenden Selbsterwärmung verdampft. Entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Calciumoxyd}\\(56\text{ Teile})}}{CaO} + \underset{\substack{\text{Wasser}\\(18\text{ Teile})}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Calciumhydrat}\\(74\text{ Teile})}}{Ca(OH)_2}$$

würde ja auf 1 Teil gebrannten Kalks nur $\frac{1}{3}$ Teil Wasser erforderlich sein. Wird Aetzkalk mit der dreifachen Menge Wasser gelöscht, so gerät das Gemisch zunächst ins Sieden und erstarrt alsdann zu einem homogenen, weichen, zähen Brei, dem sog. Kalkbrei, in dem sich das feste Hydrat im Zustande feinster Verteilung befindet. Der Kalkbrei liefert schliesslich beim Anrühren mit mehr Wasser eine weisse, milchige Flüssigkeit, die sog. Kalkmilch.

Die Reinheit des gebrannten Kalks spielt insofern eine wichtige Rolle, als mehr oder weniger verunreinigter Kalk, wie er z. B. durch Brennen solcher Kalksteine gewonnen wird, die Magnesium-, Eisen-, Thon- und Kieselsäureverbindungen enthalten, beim Löschen keine homogene zähe Masse liefert, weil die genannten

Beimengungen auch nach dem Brennen und Löschen sich nicht mit Wasser vereinigen, vielmehr eine ungleichmässige Steifigkeit des Breies bedingen oder, wie es in der Praxis heisst, die Bildung eines „mageren“ gelöschten Kalks verursachen. Aus verhältnismässig reinen Kalksteinen wird dagegen ein völlig homogener, weicher, der sog. fette Kalkbrei erhalten.

Erkl. 818. 100 Teile Wasser von 15° vermögen 0,13 Teile Calciumhydroxyd, aber nur 0,077 Teile bei Siedehitze aufzunehmen. In Lösungen einiger Salze, wie Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. s. w. ist das Calciumhydroxyd viel leichter löslich als in reinem Wasser.

Erkl. 819. Das sog. Kalkwasser wird im allgemeinen durch Filtrieren von Kalkmilch gewonnen, wobei man in Flaschen filtriert, welche nach dem Füllen sofort sorgfältig verschlossen werden. Letzteres ist erforderlich, da die Kalkmilch beim Stehen an der Luft infolge von Aufnahme des Kohlendioxyds aus der Luft sich schnell mit einer Haut von kohlensaurem Calcium bedeckt. Wo andauernd grössere Mengen Kalkwasser gebraucht werden, ist es zweckmässig, folgendermassen zu verfahren: Man füllt ein geräumiges Gefäss mit Kalkmilch, verkorkt und lässt absitzen. Die über dem niederfallenden Kalkbrei stehende Flüssigkeit, welche Calciumhydroxyd gelöst enthält, giesst oder hebert man in eine besondere Flasche, welche sofort verkorkt wird. Ersetzt man nun das abgegossene oder abgeheberte Kalkwasser durch reines Wasser, so hat man nach dem Durchschütteln und Absitzenlassen wiederum gesättigtes Kalkwasser zur Verfügung.

Erkl. 820. Das Calciumhydroxyd gehört zu jenen Substanzen, welche in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich sind als in kaltem. Dies kann man durch folgendes Experiment erläutern: Man bereitet eine kaltgesättigte Lösung von Calciumhydroxyd und erhitzt diese. Entsprechend der Temperaturzunahme findet dann stärker werdende Trübung statt, indem sich das Calciumhydroxyd ausscheidet.

Erkl. 821. Luftmörtel, der als Bindemittel für die Mauersteine bei Häuser- und ähnlichen Bauten dient, wird durch Vermischen von Kalkbrei mit wenig Wasser und Quarzsand dargestellt. Mit dem so erhaltenen Brei werden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Steinen ausgefüllt. Nach einer gewissen Zeit erhärtet dieser Mörtel und vereinigt die Steine zu einem Ganzen. Das Erhärten ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass das Calciumhydrat sich allmählich unter Abscheidung von Wasser, welches verdunstet, und unter gleichzeitiger Kohlendioxydaufnahme zu Calciumkarbonat umsetzt, welches mit dem Sande eine harte, an den Steinen fest haftende Masse bildet. Gegen die Annahme, dass durch Einwirkung des Calcium-

Gewicht 2,08. In kaltem Wasser ist es schwer [1]), in warmem aber noch schwerer löslich. Beim Verdunstenlassen einer kaltgesättigten, wässerigen Lösung in kohlendioxydfreier Atmosphäre oder über Schwefelsäure im Vakuum scheidet es sich in kleinen, würfelförmigen, hellen Kristallen aus. Sowohl in fester Form als in Lösung [als sog. Kalkwasser [2])] besitzt es alkalische Reaktion und alkalischen Geschmack; es absorbiert energisch Kohlendioxyd, mit welchem es unlösliches Karbonat bildet:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Calciumhydroxyd, Kohlendioxyd, Kohlensaures Calcium, Wasser

Als Base vermag es sich auch mit anderen Säuren zu vereinigen; so lässt sich eine wässerige Salpetersäurelösung mit Kalkwasser neutralisieren, wobei entsprechend der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Calciumhydroxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Calcium, Wasser

salpetersaures Calcium entsteht.

Erst bei starker Rotglut verliert das Calciumhydroxyd 1 Molekul Wasser unter Rückbildung von Calciumoxyd:

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

Calciumhydroxyd, Calciumoxyd, Wasser

Das Calciumhydroxyd findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in den verschiedensten Industriezweigen und zahlreichen Gewerben.

1). Zur Bereitung von Luft- [3]) und Wassermörtel [4]);

2). zur Herstellung von Kali- [5]) und Natronlauge [6]) aus Pottasche bezw. Soda, sowie von Salmiakgeist [7]) aus Salmiak;

3). in den Rübenzuckerfabriken zur Läuterung des Rübensaftes [8]) und zur Isolierung des Zuckers;

---

[1]) Siehe Erkl. 818.
[2]) „ die Erkl. 819 und 820.
[3]) „ Erkl. 821.
[4]) „ „ 822.
[5]) „ „ 42.
[6]) „ „ 302.
[7]) „ Antw. auf Frage 153 Bd. I.
[8]) „ Erkl. 823.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

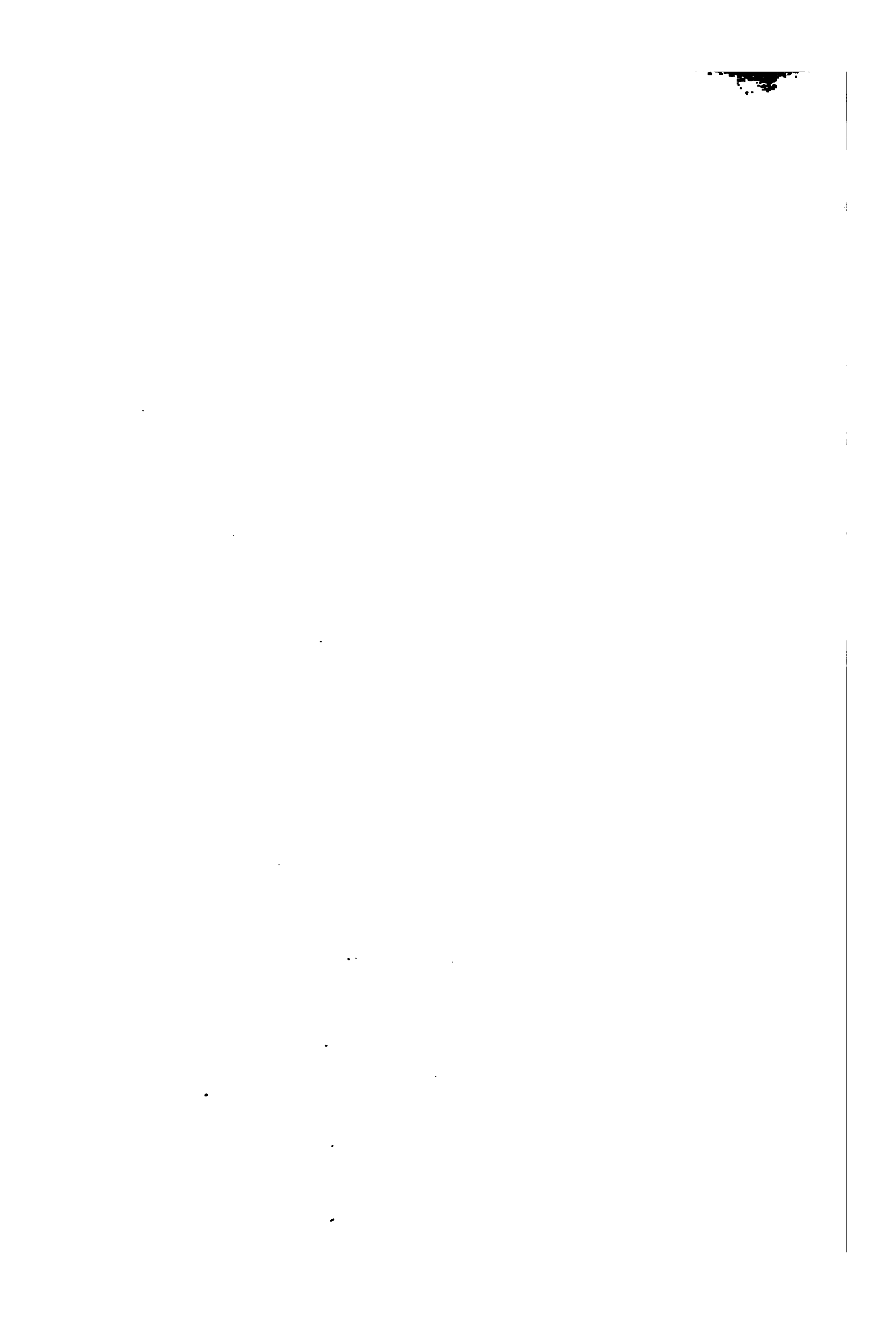
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

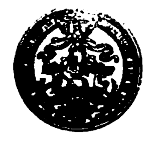
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



923. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 922. — Seite 257—272. Mit 1 Figur.



V. 2230 B



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 922. — Seite 257—272. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

hydrats auf das Siliciumdioxyd des hinzugefügten Sandes unlösliches Calciumsilikat entstände, wie es im Verlaufe vieler Jahrhunderte erst geschieht, und dadurch allein die kittende Wirkung des Luftmörtels bedingt sei, spricht die Thatsache, dass Kalkbrei mit Kreide anstatt des Sandes gemischt in gleicher Weise erhärtet und dieselbe kittende Wirkung besitzt.

Erkl. 822. Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel ist im wesentlichen ein Gemenge von Kalk und Thon. Seine Darstellungen und Eigenschaften werden beim Aluminium besprochen.

Erkl. 823. Die Anwendung des gelöschten Kalks als Brei oder Milch in den Zuckerfabriken beruht darauf, dass sich derselbe mit Zucker zu leicht löslichen Doppelverbindungen vereinigt, während die Beimengungen des letzteren dies nicht vermögen. Gleichzeitig wirkt die Kalkmilch läuternd auf den Zuckersaft, indem sie gewisse Säuren neutralisiert, d. h. in schwer lösliche Kalksalze überführt und verschiedene stickstoffhaltige, leicht Gärung erregende Substanzen niederschlägt. Durch den Zusatz von Kalkmilch oder -brei zu dem Zuckersaft wird demnach eine Lösung der Doppelverbindung von Kalk und Zucker (von sog. Saccharat) erhalten, aus welcher nach der Filtration durch Sättigen mit Kohlendioxyd eine wässerige Lösung von reinem Zucker gewonnen wird. Nachdem von dem beim Einleiten des Kohlendioxyds gleichzeitig entstehenden Calciumkarbonat filtriert worden ist, liefert sie beim Eindampfen reinen kristallisierten Zucker.

Erkl. 824. Das Calciumhydrat besitzt die Eigenschaft, die tierischen Häute in gewisser Weise zu verändern, indem die in denselben wurzelnden Haare gelockert werden und sich alsdann auf mechanischem Wege mittelst des Schabemessers abstossen lassen.

Erkl. 825. Ueber die Verwendung des Kalkhydrats zur Glasbereitung wird beim kieselsauren Calcium die Rede sein.

4). in der Gerberei zum Enthaaren der tierischen Häute [1];

5). in der Leuchtgasfabrikation zum Reinigen des Leuchtgases [2];

6). in den Glasfabriken zur Glasbereitung [3].

[1] Siehe Erkl. 824.
[2] „ „ 893 Bd. I.
[3] „ „ 825.

75). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Stickstoff und Sauerstoff.

Frage 209. Welche Calciumsalze der Stickstoffsäuren sind als wichtig hervorzuheben, was ist über ihre Darstellung und Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden zwei Salze:

a). Salpetrigsaures Calcium $= Ca(NO_2)_2$,

b). Salpetersaures Calcium $= Ca(NO_3)_2$.

1). Das **salpetrigsaure Calcium** oder Calciumnitrit $= Ca(NO_2)_2$ entsteht

Erkl. 826. 100 Teile Wasser lösen bei 0° nahezu gleichviel des wasserfreien Nitrats, bei 180° sogar 350 Teile desselben.

Erkl. 827. Hervorgehoben sei die Eigenschaft des Calciumnitrats bei der Einwirkung von Pottasche oder Chlorkalium gemäss den Gleichungen:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + CaCO_3$$

Salpetersaures Calcium, Kaliumkarbonat (Pottasche), Salpetersaures Kalium, Calciumkarbonat

$$Ca(NO_3)_2 + 2KCl = 2KNO_3 + CaCl_2$$

Salpetersaures Calcium, Chlorkalium, Salpetersaures Kalium, Chlorcalcium

in salpetersaures Kalium (Kalisalpeter) überzugehen. Auf diesen Umsetzungen basiert die Gewinnung des letzteren in den sog. Salpeterplantagen[1]).

Erkl. 828. Das salpetersaure Calcium kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, indem es bei jeder Fäulnis[2]) stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Gegenwart von Calciumkarbonat entsteht. Es bildet daher einen nie fehlenden Bestandteil der Ackerkrume, in welcher ja fortgesetzt organische Stoffe verwesen und zur Bildung von Salpetersäure Veranlassung geben, welche weiter auf das im Boden fast überall verbreitete Calciumkarbonat unter Bildung von Calciumnitrat einwirkt In gleicher Weise entsteht es in den sog. Salpeterplantagen[1]) und in den Viehställen, deren Wände es als sog. Mauersalpeter meist bedeckt. Infolge seiner grossen Löslichkeit in Wasser wird es von dem im Erdinnern cirkulierenden Wasser leicht aufgenommen und kann auf diese Weise in das Brunnenwasser gelangen, wie es thatsächlich sehr häufig im letzteren angetroffen wird.

Erkl. 829. In Form wasserhaltiger, prismatischer Kristalle von der Zusammensetzung: $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ und dem spezifischen Gewicht 1,9 hinterbleibt das Calciumnitrat beim freiwilligen langsamen Verdunstenlassen seiner wässerigen Lösungen. Diese Kristalle sind ebenfalls leicht zerfliesslich, schmelzen bei 40°, verlieren ihr Wasser oberhalb 100° und sind bei 150° vollständig wasserfrei.

Erkl. 830. Vermöge seiner Eigenschaft der Phosphorescenz vermag das Calciumnitrat nach voraufgegangener Belichtung durch die Sonne eine gewisse Zeit lang im Dunkeln nachzuleuchten.

Erkl. 831. Die unter a) bis d) aufgeführten Umsetzungen verlaufen für salpetersaures Calcium z. B. im Sinne der folgenden Gleichungen:

[1]) Siehe Erkl. 64.
[2]) „ „ 63.

beim Vermischen siedender Lösungen von Silbernitrit und Calciumhydrat gemäss der Gleichung:

$$2AgNO_2 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_2)_2 + Ag_2O + H_2O$$

Salpetrigsaures Silber, Calciumhydroxyd, Salpetrigsaures Calcium, Silberoxyd, Wasser

Beim Verdunsten der so gewonnenen wässerigen Lösung hinterbleibt dasselbe in Form von wasserhaltigen Prismen, welche die Zusammensetzung: $Ca(NO_2)_2 + H_2O$ besitzen. An der Luft ist es sehr zerfliesslich, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

2). Das **salpetersaure Calcium** oder Calciumnitrat = $Ca(NO_3)_2$ lässt sich in einfachster Weise durch Neutralisieren von Salpetersäure mit fein pulverisiertem Calciumkarbonat gewinnen. Letzteres wird hierbei unter Kohlendioxydentwickelung entsprechend der Gleichung:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Calciumkarbonat, Salpetersäure, Salpetersaures Calcium, Kohlendioxyd, Wasser

zu salpetersaurem Salz gelöst[1]).

Durch Eindampfen seiner wässerigen Lösungen erhalten, bildet es ein weisses, wasserfreies, äusserst hygroskopisches Pulver[2]) vom spezifischen Gewicht 2,5. Es besitzt scharfen, bitteren Geschmack und ist in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich[3]). In trockener Form zeigt es die Eigenschaft der Phosphorescenz[4]).

Wie für die salpetersauren Calciumsalze, so sind allgemein für sämtliche in Wasser löslichen Calciumsalze folgende Reaktionen[5]) charakteristisch: In den wässerigen Lösungen aller Calciumsalze erzeugt

a). Natriumhydrat bezw. Kaliumhydrat — nicht Salmiakgeist — einen weissen,

[1]) Siehe Erkl. 826.
[2]) „ „ 827.
[3]) „ die Erkl. 828 und 829.
[4]) „ Erkl. 830.
[5]) „ „ 831.

a). $Ca(NO_3)_2 + 2NaOH = Ca(OH)_2 + 2NaNO_3$

Salpetersaures Calcium	Natriumhydrat	Calciumhydrat	Salpetersaures Natrium

b). $Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaNO_3$

Salpetersaures Calcium	Natriumkarbonat	Calciumkarbonat	Salpetersaures Natrium

c). $Ca(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaNO_3$

Salpetersaures Calcium	Dinatriumphosphat	Dicalciumphosphat	Salpetersaures Natrium

d). $Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HNO_3$

Salpetersaures Calcium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Calcium	Salpetersäure

Da obige Reaktionen a) bis d) für alle löslichen Calciumsalze gültig sind, so wird im folgenden nur auf dieselben verwiesen.

flockigen Niederschlag von Calciumhydrat — jedoch nur bei starker Konzentration;

b). Sodalösung einen weissen Niederschlag von Calciumkarbonat;

c). Dinatriumphosphat einen solchen von Dicalciumphosphat und

d). verdünnte Schwefelsäure, wofern die Lösung des Calciumsalzes nicht allzu verdünnt ist, einen weissen Niederschlag von Calciumsulfat (Gips).

---

76). Ueber die Verbindung des Calciums mit Kohlenstoff und Stickstoff.

Ueber das Calciumkarbonat.

Frage 210. Was ist über Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des kohlensauren Calciums anzuführen?

Erkl. 832. Kohlensaures Calcium ist eine der in der Natur am weitesten verbreiteten chemischen Verbindungen. In amorpher Form bildet es den meist graugefärbten Kalkstein, aus welchem ganze Gebirge unserer sedimentären Formation bestehen, den Mergel, sobald ihm Thon in reichlicher Menge beigemengt ist. Als körnig kristallinisches Gefüge führt es den Namen Marmor, der in seinen zahlreichen Varietäten einen wichtigen Bestandteil des Ur- und Uebergangsgebirges ausmacht. Deutlich kristallisiert findet sich das Calciumkarbonat in allen Gebirgsformationen als Kalkspat oder Calcit in sog. rhomboedrisch-skalenoedrischen Formen des hexagonalen Systems, als Aragonit in rhombisch-prismatischer Ausbildung. Kreide ist meist mit Thon und Eisenkarbonat gemengtes erdiges kohlensaures Calcium. In porösen Massen bildet letzteres den Kalkstein, Duckstein u. s. w., die sich aus kohlendioxydhaltigen Calciumkarbonatlösungen gebildet haben. Gleichen Ursprungs sind die Sprudelsteine, Roggensteine oder Oolithenkalke, die Kalksinter, Tropfsteine, Stalaktiten, Stalagmiten u. s. w., hinsichtlich deren Einzelheiten auf die Lehrbücher der Mineralogie verwiesen werden muss.

Es ist ersichtlich, dass die Natur dem kohlensauren Calcium eine äusserst grosse Mannigfaltigkeit in der Ausbildung seiner äusseren

Antwort. Das kohlensaure Calcium[1]) oder Calciumkarbonat = $CaCO_3$ entsteht allgemein auf Zusatz von Soda- oder Pottaschelösung zu den wässerigen Lösungen der Calciumsalze. In Chlorcalciumlösung z. B. bildet es sich im Sinne der Gleichung:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$$

Chlorcalcium	Natriumkarbonat	Calciumkarbonat	Chlornatrium

Das so erhaltene (künstliche) kohlensaure Calcium scheidet sich zunächst als weisses, amorphes, wasserfreies Pulver aus, welches nach einiger Zeit in der Flüssigkeit kristallinische Struktur annimmt. Letztere ist je nach der bei der Umsetzung herrschenden Temperatur verschieden, indem in der Kälte hexagonal-rhomboedrische (kalkspatähnliche), in der Wärme rhombische (dem Aragonit ähnliche) Kristalle sich bilden. In amorphem Zustande besitzt der künstliche kohlensaure Kalk das spezifische Gewicht 2,71, während er in kristallisierter Form die gleichen spezifischen Gewichte besitzt wie

[1]) Siehe Erkl. 832.

Form verliehen hat, wie wir sie in gleicher Weise nur beim Siliciumdioxyd kennen.

Auch in der Ackererde, in den Pflanzen, in den Tieren, im Quell- und Brunnenwasser findet sich kohlensaures Calcium.

Erkl. 833. Nach *Fresenius* sind zur Auflösung von 1 Teil frischgefällten Calciumkarbonats 16600 Teile kaltes und 8860 Teile siedendes Wasser nötig. Die Anwesenheit gewisser Salze, wie Salmiak, Ammonsulfat u. a., vergrössert die Löslichkeit bedeutend.

Erkl. 834. Für den Haushalt der Natur ist die Löslichkeit des Calciumkarbonats in kohlendioxydhaltigem Wasser von grosser Wichtigkeit, da ersteres in dieser gelösten Form einen Bestandteil aller natürlichen Wässer bildet und in die Pflanzen eindringen kann, zu deren Wachstum es unbedingt erforderlich ist.

Derartige Lösungen von kohlensaurem Kalk verlieren allmählich beim längeren Verweilen an der Luft ihr Kohlendioxyd, wodurch das Calciumkarbonat sich wieder abscheidet. Darauf ist die Bildung der sogen. Kalktuffe, Sprudelsteine u. s. w. zurückzuführen. Beim Erhitzen findet diese Zersetzung schneller statt; aus diesem Grunde bildet auch das kohlensaure Calcium stets einen Bestandteil des sog. Kesselsteins, sobald zum Speisen des betreffenden Kessels kalkhaltiges, d. h. Wasser, welches neben Gips noch kohlensauren Kalk in Kohlendioxyd gelöst enthielt, benutzt wurde.

Erkl. 835. Hinsichtlich der Verwendung des natürlichen kohlensauren Kalks für chemische Zwecke sei Folgendes erwähnt: Der sog. Kalkstein dient in der Sodafabrikation bei dem *Leblanc*schen Prozesse zur Umwandlung des durch Reduktion von Natriumsulfat mittelst Kohle entstehenden Schwefelnatriums, wie es der Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS}$$

In der Metallurgie wird er als Zuschlag- und Flussmittel beim Ausschmelzen der Metalle, in den Glasfabriken zur Glasbereitung benutzt und schliesslich dient er, was besonders wichtig ist, zur Gewinnung von gebranntem Kalk.

die natürlichen Kalkspat- bezw. Aragonitkristalle, d. h. 2,7 resp. 3,0. In reinem Wasser ist das kohlensaure Calcium fast unlöslich [1]), in kohlensäurehaltigem Wasser dagegen ziemlich leicht löslich [2]). An freier Luft erhitzt, geht das kohlensaure Calcium bei Rotglut unter Kohlendioxydverlust in Calciumoxyd über gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Beim Erhitzen des Calciumkarbonats in einem Luftstrome findet diese Umsetzung schon bei niederer Temperatur statt, während es ohne jede Zersetzung schmilzt, sobald das entstehende Kohlendioxyd nicht entweichen kann oder das Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd stattfindet.

Wie alle Karbonate wird das kohlensaure Calcium von Säuren unter Kohlendioxydentwickelung gelöst; so geht es z. B. bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in Chlorcalcium über.

Das Calciumkarbonat findet eine äusserst vielseitige Anwendung [3]); man benutzt jedoch direkt das in der Natur vorkommende kohlensaure Calcium und nicht das künstliche, mittelst Soda oder Pottasche aus Calciumsalzlösungen ausgefällte Produkt.

[1]) Siehe Erkl. 833.
[2]) „ „ 834.
[3]) „ „ 835.

77). Ueber die Verbindungen des Calciums mit den Halogenen, die Halogenwasserstoffsalze des Calciums.

Frage 211. Was ist über die Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der halogenwasserstoffsauren Calciumsalze zu bemerken?

Antwort. Die Calciumsalze sämtlicher Halogenwasserstoffsäuren sind dargestellt

und genauer untersucht. Es sind dies die folgenden vier Verbindungen:

a). Chlorcalcium = $CaCl_2$,
b). Bromcalcium = $CaBr_2$,
c). Jodcalcium = CaJ_2,
d). Fluorcalcium = $CaFl_2$.

1). Das **Chlorcalcium** oder Calciumchlorid = $CaCl_2$ wird auf einfache Weise gewonnen [1]), wenn man pulverisierten kohlensauren Kalk in verdünnte Chlorwasserstoffsäure bis zur beginnenden neutralen Reaktion einträgt. Hierbei entsteht unter Aufbrausen (infolge des Entweichens von Kohlendioxyd) gemäss der Gleichung:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$CaCO_3$	$2HCl$	$CaCl_2$	CO_2	H_2O
Calcium-karbonat	Chlor-wasserstoff-säure	Chlor-calcium	Kohlen-dioxyd	Wasser

eine wässerige Lösung von Chlorcalcium, die beim Eindampfen kristallisiertes Salz liefert.

Das kristallisierte oder sechsfach gewässerte Chlorcalcium = $CaCl_2 + 6H_2O$, welches nach obiger Methode erhalten wird, bildet durchsichtige Säulen vom spezifischen Gewicht 1,7. In Wasser ist es sehr leicht [2]) und unter Temperaturerniedrigung [3]) löslich, auch von Alkohol wird dasselbe gelöst. Es schmilzt bei 29°, wobei eine Volumenvergrösserung stattfindet. Beim weiteren Erhitzen (gegen 200°) verliert es zunächst 4 Molekule Wasser und geht in getrocknetes oder zweifach gewässertes Salz ($CaCl_2 + 2H_2O$) über; bei noch höherer Temperatur entweichen schliesslich auch die beiden letzten Molekule Wasser, und es hinterbleibt das sog. wasserfreie Salz als eine poröse Masse, die bei 720° schmilzt und zu einer kristallinischen Masse erstarrt; letztere wird als geschmolzenes Chlorcalcium bezeichnet, besitzt das spezifische Gewicht 2,2 und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerhöhung.

[1]) Siehe Erkl. 836.
[2]) „ „ 837.
[3]) „ Experiment 4.

Erkl. 836. Chlorcalcium wird in der Technik bei verschiedenen Prozessen als Nebenprodukt erhalten; so entsteht es bei der Darstellung des Salmiakgeistes [1]) aus Salmiak und Kalk, ferner bei der Bereitung des chlorsauren Kaliums [2]) u. s. w.

Erkl. 837. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 189 Teile, bei 10° bereits 284 Teile, bei 20° sogar 521 Teile des sechsfach gewässerten Chlorids ($CaCl_2 + 6H_2O$). Von wasserfreiem Chlorid lösen 100 Teile Wasser bei 0° 49,6 Teile, bei 15° 66 Teile, bei 100° 154 Teile.

Erkl. 838. Ausser den für lösliche Calciumsalze überhaupt geltenden Reaktionen zeigt das Chlorcalcium, wie alle in Wasser löslichen Chloride, noch folgende charakteristische Umsetzung mit Silbernitrat, bei der entsprechend der Gleichung:

$$CaCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + Ca(NO_3)_2$$

$CaCl_2$	$2AgNO_3$	$2AgCl$	$Ca(NO_3)_2$
Chlor-calcium	Salpetersaures Silber	Chlor-silber	Salpetersaures Calcium

neben löslichem Calciumnitrat unlösliches Chlorsilber entsteht.

Ferner vermag das Chlorcalcium Ammoniak in bedeutender Menge zu absorbieren, indem es unter Aufblähen in ein weisses Pulver zerfällt, das die Zusammensetzung: $CaCl_2 + 8NH_3$ besitzt. Beim Erhitzen gibt dasselbe alles Ammoniak wieder ab.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 158 Bd. I.
[2]) „ „ „ „ 56.

Das wasserfreie und das geschmolzene Salz ziehen sehr begierig Wasser an. Im übrigen zeigt das Chlorcalcium alle diejenigen Reaktionen [1]), welche für lösliche Calciumsalze charakteristisch sind.

Besonders in den Laboratorien findet das Chlorcalcium häufig Anwendung zum Entwässern gewisser Flüssigkeiten und zum Trocknen der Gase [2]).

Experiment 4. Wegen der beim Auflösen von Chlorcalcium in Wasser stattfindenden Temperaturerniedrigung lässt sich dieses Salz zur Erzeugung von Kälte benutzen, wie folgendes Experiment zeigt:

Man mischt feingepulvertes, sechsfach gewässertes Chlorcalcium (4 Teile) mit trockenem Schnee (3 Teile), wobei die Temperatur auf — 48,5° sinkt, so dass man Quecksilber, dessen Schmelzpunkt bei — 40° liegt, auf bequeme Weise zum Gefrieren bringen kann.

2). Das **Bromcalcium** oder Calciumbromid $= CaBr_2$ entsteht [3]), wenn wässerige Bromwasserstoffsäure mit Kalkmilch oder Calciumkarbonat gesättigt wird. Die hierbei stattfindenden Reaktionen verlaufen im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Calciumhydrat}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure}}{2HBr} = \underset{\text{Calciumbromid}}{CaBr_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure}}{2HBr} = \underset{\text{Calciumbromid}}{CaBr_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Aus der so erhaltenen wässerigen Lösung scheidet sich das Bromid beim Eindampfen als weisse, zerfliessliche Masse [4]) vom spezifischen Gewicht 3,22 aus. In Wasser und Alkohol ist es äusserst leicht löslich [5]). Beim Erhitzen schmilzt es unter teilweiser Zersetzung.

3). Das **Jodcalcium** oder Calciumjodid $= CaJ_2$ wird durch Eintragen von pulverisiertem kohlensaurem Calcium in wässerige Jodwasserstoffsäure erhalten [6]).

[1]) Siehe Erkl. 838.
[2]) „ „ 839.
[3]) „ „ 840.
[4]) „ die Erkl. 841 und 842.
[5]) „ Erkl. 843.
[6]) „ „ 844.

Erkl. 839. Die Anwendung des wasserfreien und geschmolzenen Chlorcalciums beruht darauf, dass beide grosse Neigung besitzen, unter Wasseraufnahme in wasserhaltiges Salz überzugehen. So können mittelst derselben Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether u. s. w., entwässert werden. Um Gase zu trocknen, d. h. von Wasserdampf zu befreien, lässt man dieselben eine oder mehrere mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, sogen. Trockenröhren, passieren. Zu beachten ist, dass Ammoniakgas [1]) nicht auf diese Weise getrocknet werden kann, dies vielmehr mittelst gebrannten Kalks geschehen muss.

Von grosser Wichtigkeit ist ferner die Verwendung des Chlorcalciums für Wasserbestimmungen, besonders in der Elementaranalyse.

Erkl. 840. Zur Gewinnung von Bromcalcium ist es nicht nötig, von reiner Bromwasserstoffsäure auszugehen. Nach *Pettenkofer* lässt man 12,5 Teile Brom unter Wasser auf 1 Teil Phosphor einwirken, wobei eine Lösung von Bromwasserstoffsäure und Phosphorigsäure entsteht (vergl. Bd. I Antw. auf Frage 394). Auf Zusatz von Kalkmilch scheidet sich letztere als schwer lösliches, phosphorigsaures Calcium aus, während Bromcalcium gelöst bleibt:

$$\underset{\text{Bromwasserstoffsäure}}{6HBr} + \underset{\text{Phosphorigsäure}}{2H_3PO_3} + \underset{\text{Calciumhydrat (Kalkmilch)}}{5Ca(OH)_2} = \underset{\text{Bromcalcium}}{3CaBr_2} + \underset{\text{Phosphorigsaures Calcium}}{2CaHPO_3} + \underset{\text{Wasser}}{10H_2O}$$

Erkl. 841. Kristallisiert lässt sich das Bromcalcium nicht leicht erhalten, da es sich nur schwierig und aus sehr konzentrierten Lösungen in Kristallen abscheidet. Es bildet dann äusserst zerfliessliche, hexagonale Prismen.

Erkl. 842. Auch das Calciumbromid vermag Ammoniakgas zu absorbieren.

Erkl. 843. 100 Teile Wasser lösen 125 Teile Bromcalcium bei 0°, 145 Teile bei 20° und ungefähr 310 Teile bei 100°.

Erkl. 844. Nach *Pettenkofer* lässt sich — analog dem Bromcalcium — auch Jodcalcium durch Einwirkung von 20 Teilen Jod auf 1 Teil roten Phosphors in 40 Teilen Wasser und Neutralisieren dieser Lösung von Jodwasserstoff und Phosphorigsäure mittelst Kalkmilch erhalten.

[1]) Siehe Erkl. 838.

Erkl. 845. Das Jodcalcium ist in Wasser noch löslicher als das Bromid, allgemein sind die Jodide der Erdmetalle leichter als die Bromide und diese leichter als die Chloride in Wasser löslich.

100 Teile Wasser lösen bei 0° 192 Teile Jodcalcium, bei 20° 204 Teile und bei 100° etwa 440 Teile.

Erkl. 846. Die Zersetzung, welche das Jodcalcium an der Luft erleidet, nimmt folgenden Verlauf:

Durch das Kohlendioxyd und den Sauerstoff der Luft wird ersteres in Calciumkarbonat unter Entweichen von dampfförmigem Jod übergeführt:

$$CaJ_2 + CO_2 + O = CaCO_3 + J_2$$

Jodcalcium	Kohlendioxyd	Sauerstoff	Calciumkarbonat	Jod

Weit schneller wird es beim Schmelzen an der Luft zersetzt, indem es von dem atmosphärischen Sauerstoff gleichfalls unter Freiwerden von Jod in Oxyd verwandelt wird:

$$CaJ_2 + O = CaO + J_2$$

Jodcalcium	Sauerstoff	Calciumoxyd	Jod

Erkl. 847. Das Fluorcalcium findet sich als Mineral unter dem Namen Flussspat sehr verbreitet in der Natur entweder kristallisiert (in Kombinationen von Würfel und Oktaeder hauptsächlich) oder in Form von derben Massen. Es ist teils farblos, teils mehr oder weniger grün bezw. rot gefärbt und besitzt das spezifische Gewicht 3,182. Besonders charakteristisch für dasselbe ist seine Eigenschaft der Phosphorescenz, vermöge deren es nach vorsichtigem Erhitzen (am besten auf einer Metallplatte) im Dunkeln intensiv nachzuleuchten vermag.

Auch in der Pflanzenasche, in den Knochen und im Schmelz der Zähne kommt Fluorcalcium vor.

Der natürliche Flussspat dient zur Herstellung sämtlicher Fluorverbindungen. Ausserdem findet er eine wichtige Verwendung bei metallurgischen Prozessen als Flussmittel (daher seine Bezeichnung).

Erkl. 848. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0,037 Teile Calciumfluorid. Trotz dieser geringen Löslichkeit ist es ein nie fehlender Bestandteil verschiedener Mineralwässer, z. B. der Karlsbader; auch in den bei der Kochsalzgewinnung aus Seewasser erhaltenen Mutterlaugen findet es sich.

Hierbei entsteht gemäss der Gleichung:

$$CaCO_3 + 2HJ = CaJ_2 + CO_2 + H_2O$$

Calciumkarbonat	Jodwasserstoffsäure	Calciumjodid	Kohlendioxyd	Wasser

eine wässerige Lösung des Jodids. Wird diese unter Luftabschluss eingedampft, so scheidet sich entweder bei einem grossen Konzentrationsgrad das Salz in wasserhaltigen Nadeln aus oder, wenn bis zur Trockene verdampft wird, hinterbleibt dasselbe als weisse, wasserfreie, zerfliessliche Masse. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht [1]). An der Luft ist es nicht beständig [2]), sondern wird von dem Kohlendioxyd der Atmosphäre unter Freiwerden von Jod zerlegt.

4). Das **Fluorcalcium** oder Calciumfluorid [3]) = $CaFl_2$ kann

a). durch Wechselzersetzung zwischen Chlorcalcium und Alkalifluoriden in wässerigen Lösungen gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 + 2NaFl = CaFl_2 + 2NaCl$$

Chlorcalcium	Fluornatrium	Fluorcalcium	Chlornatrium

oder

b). durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf kohlensauren Kalk im Sinne der folgenden Gleichung:

$$CaCO_3 + 2HFl = CaFl_2 + CO_2 + H_2O$$

Calciumkarbonat	Fluorwasserstoffsäure	Fluorcalcium	Kohlendioxyd	Wasser

erhalten werden.

Im ersteren Falle scheidet es sich als farblose Gallerte, im letzteren als körniges Pulver aus; beide nehmen, wenn sie zehn Stunden mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt werden, kristallinische Form und zwar die des Flussspats an.

In Wasser ist das künstliche wie das natürliche Calciumfluorid nicht löslich [4]). Gegen Schwefelsäure ist es in der Kälte beständig, erst beim Erwärmen (von 40° an) tritt langsame Zersetzung ein, indem

---

[1]) Siehe Erkl. 845.
[2]) „ „ 846.
[3]) „ „ 847.
[4]) „ „ 848.

Erkl. 849. Fluorcalcium und andere Schmelzzuschläge oder Flüsse befördern, wenn sie den Erzen beigemengt werden, die Abscheidung der betreffenden Metalle, indem sie das Schmelzgemenge verflüssigen, gewissermassen verdünnen, so dass die mittelst der Röstzuschläge (Kohle u. s. w.) reduzierten Metallteilchen beweglicher werden und sich leichter vereinigen können.

Noch leichter schmilzt der Flussspat, wenn er mit Gips gemengt wird. Diese Eigenschaft benutzt man, um mittelst des Lötrohrs denselben nachzuweisen. Sonst wird dieses Fluorid an seinem Verhalten gegen Schwefelsäure leicht erkannt.

es unter Entweichen von gasförmigem Fluorwasserstoff gemäss der Gleichung:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl$$

Fluorcalcium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Calcium	Fluorwasserstoffsäure

in schwefelsaures Calcium (Gips) verwandelt wird. Bei der Rotglut schmilzt es sehr leicht, worauf seine Verwendung als Flussmittel[1]) beruht. Ausserdem wird es zur Darstellung sämtlicher Fluorpräparate verwandt.

[1]) Siehe Erkl. 849.

78). Ueber die Verbindungen des Calciums mit den Halogenen und Sauerstoff.

Frage 212. Welche Calciumsalze der Halogenoxysäuren sind als wichtig hervorzuheben, wie werden dieselben gewonnen, was für Eigenschaften besitzen und welche Verwendung finden dieselben?

Antwort. Von Wichtigkeit sind folgende halogenoxysauren Calciumsalze:

a). Unterchlorigsaures Calcium . . . . . $= Ca(ClO)_2$,

b). Chlorsaures Calcium $= Ca(ClO_3)_2$,

c). Bromsaures Calcium $= Ca(BrO_3)_2$,

d). Jodsaures Calcium $= Ca(JO_3)_2$.

1). Das **unterchlorigsaure Calcium** oder Calciumhypochlorit $= Ca(ClO)_2$ entsteht[1]) in wässeriger Lösung,

a). wenn entweder mittelst Kalkwasser eine Lösung von Unterchlorigsäure neutralisiert wird, nach der Gleichung:

$$2\,HClO + Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + 2\,H_2O$$

Unterchlorige Säure	Calciumhydroxyd (Kalkwasser)	Unterchlorigsaures Calcium	Wasser

oder,

b). wenn in Kalkmilch Chlorgas eingeleitet wird. Im letzteren Falle bildet es sich im Sinne der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

Calciumhydroxyd (Kalkmilch)	Chlor	Unterchlorigsaures Calcium	Chlorcalcium	Wasser

[1]) Siehe Erkl. 850.

Erkl. 850. Nach den unter a) und b) angegebenen Methoden erhält man eine wässerige Lösung von Calciumhypochlorit. In fester Form soll es sich gewinnen lassen, wenn man einen wässerigen Chlorkalkextrakt entweder im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet oder wenn man denselben zunächst in einer Kältemischung erstarren und die so erhaltene feste Masse in einem Trichter auf einem Filter wieder auftauen lässt. Das auf diese Weise dargestellte unterchlorigsaure Calcium ist von *Kingzett* als eine aus langen, federförmigen Kristallen bestehende Masse beschrieben worden. Indessen wird von anderer Seite behauptet, dass festes Calciumhypochlorit in reiner Form überhaupt nicht existiere.

Erkl. 851. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Calciumhypochloritlösung nach folgender Gleichung:

$$Ca(ClO)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

Calciumhypochlorit	Chlorwasserstoffsäure	Chlorcalcium	Wasser	Chlor

unter Bildung von Calciumchlorid und Entwickelung von Chlor ein.

Erkl. 852. Bei der Behandlung von wässerigen verdünnten Lösungen des Calciumhypochlorits mit sauerstoffhaltigen Säuren (Oxy-

säuren), z. B. mit Schwefelsäure, findet folgende Umsetzung statt:

$$Ca(ClO)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HClO$$

Calcium-hypochlorit — Schwefelsäure — Schwefelsaures Calcium — Unterchlorige Säure

Neben Unterchlorigsäure bildet sich also das Calciumsalz der angewandten Säure.

Erkl. 853. Der Chlor- oder Bleichkalk führt unter anderen noch folgende Bezeichnungen: lateinisch = Calcaria chlorata, Calcium hypochlorosum, Calcaria hypochlorosa; englisch = Chlorinated lime, Bleaching powder, Chloride of lime; französisch = Hypochlorite de chaux, Sous-Chlorure de chaux, Chlorure de chaux, Poudre de Tennant ou de Knox; italienisch = Clorure di calce; russisch = Chloriotokisloi izbest.

Erkl. 854. Dass die Einwirkung von Chlor auf festen gelöschten Kalk anders verläuft, als die analogen Umsetzungen zwischen Natronlauge[1]) bezw. Kalilauge[2]) und Chlor, geht aus Folgendem hervor.

Wäre nämlich die Gleichung:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Calciumhydrat — Chlor — Calciumhypochlorit — Calciumchlorid — Wasser

richtig, so müsste in dem Bleichkalk Chlorcalcium als solches, d. h. in freiem Zustande enthalten sein, was aber nicht der Fall ist, da dasselbe dem Chlorkalk mittelst Alkohol nicht entzogen werden kann. Auch müsste dann der Chlorkalk wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids viel zerfliesslicher sein als er es in Wirklichkeit ist. Von allen bis jetzt gegebenen Erklärungen über den Verlauf der genannten Reaktion ist die von *Odling* zuerst ausgesprochene Ansicht am zutreffendsten. Hiernach entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf festen gelöschten Kalk eine Doppelverbindung von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid, welcher entweder die Formel:

$$[Ca(ClO)_2 + CaCl_2] \quad \text{oder} \quad 2\,(CaCl\,.\,ClO)$$

zukommt. Nimmt man, wie es jetzt fast allgemein geschieht, letztere Formel als richtiger an, so ist die wirksame Substanz des Chlorkalks, die sog. Bleichverbindung, ein Calciumhypochlorit, dessen eine (ClO) Gruppe durch Chlor ersetzt ist:

$$Ca\begin{matrix}\diagup ClO \\ \diagdown ClO\end{matrix} \quad \text{und} \quad Ca\begin{matrix}\diagup ClO \\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Calciumhypochlorit — Chlorkalk (Bleichverbindung)

Erkl. 855. Zum Brennen des für die Darstellung von Chlorkalk bestimmten Kalks müssen

[1]) Siehe Antwort auf Frage 141.
[2]) „ „ „ „ 54.

Die nach genannten zwei Methoden entstehende wässerige Lösung von Calciumhypochlorit besitzt alle jene für Lösungen von unterchlorigsauren Salzen im allgemeinen charakteristischen Eigenschaften: neben chlorartigem Geruch namentlich die Fähigkeit, stark oxydierend zu wirken und zahlreiche Farbstoffe zu entfärben (bleichen). Von verdünnten Säuren wird sie gleichfalls, wie die Lösungen aller Hypochlorite, zersetzt, indem einerseits bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure [1]) Chlorentwickelung, andererseits beim Behandeln mit sauerstoffhaltigen Säuren [Oxysäuren [2])] Bildung von Unterchlorigsäure stattfindet.

Derartige Lösungen von Calciumhypochlorit finden keinerlei praktische Verwendung, vielmehr benutzt man ausschliesslich den sogen. Chlorkalk oder Bleichkalk [3]), der wegen seiner vielseitigen Verwendung technisch im Grossen fabriziert wird.

Derselbe wird im allgemeinen durch Ueberleiten von Chlor über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt und entsteht im Sinne der Gleichung [4]):

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2CaCl(ClO) + 2H_2O$$

Calciumhydrat — Chlor — Chlorkalk oder Bleichkalk — Wasser

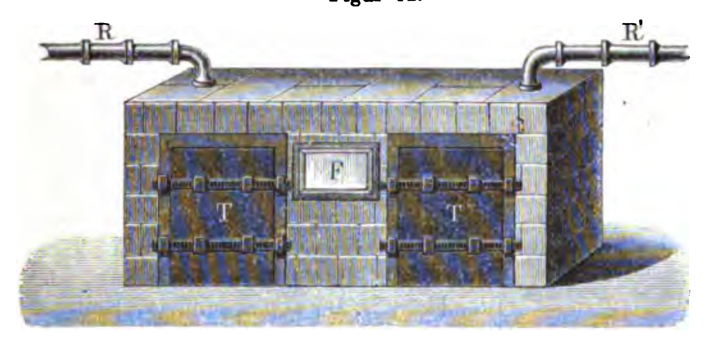
Im Grossen geschieht die Gewinnung folgendermassen:

Man verwendet einen gelöschten Kalk von bestimmtem Wassergehalt (6—8 %), auf dessen Herstellung grosse Sorgfalt zu verwenden ist. Bei der Darstellung des letzteren geht man von möglichst reinem Aetzkalk [5]) aus, welcher aus gutem Kalkstein oder besserer Kreide durch Brennen erhalten worden ist. Dieser wird in ausgemauerten, überdachten Räumen auf dem cementierten oder asphaltierten Boden in einer Schicht von 30 bis 40 cm Dicke ausgebreitet und mittelst einer Giesskanne oder eines mit

[1]) Siehe Erkl. 851.
[2]) „ „ 852.
[3]) „ „ 853.
[4]) „ „ 854.
[5]) „ „ 855.

möglichst reine Materialien verwendet werden, deren Reinheit zweckmässig jedesmal durch sorgfältige Analysen festgestellt wird. Stark thon- oder eisenhaltige Kalksteine sind völlig auszuschliessen, weil dieselben das Hydrat nicht in jener freien Form liefern, welche für eine möglichst völlige Umwandlung desselben bei der Einwirkung des Chlors erforderlich ist.

Figur 12.



Erkl. 856. Es hat sich nämlich gezeigt, dass der gelöschte Kalk am leichtesten und am meisten Chlor aufnimmt, wenn derselbe ungefähr 6—8 % Wasser enthält.

Erkl. 857. Das zur Gewinnung von Chlorkalk dienende Chlor darf kein Salzsäuregas enthalten, weil dieses mit dem gelöschten Kalk sich zu Chlorcalcium umsetzen und durch das letztere der Chlorkalk stark hygroskopisch würde.

Erkl. 858. Um das Chlor für die Chlorkalkbereitung gleichzeitig zu trocknen, zu kühlen und von mitgerissenen Salzsäuredämpfen zu befreien, werden zwischen dem Chlorentwickeler und den Chlorkalkkammern grosse thönerne oder bleierne Behälter eingeschaltet, in denen das Gas längere Zeit verweilt; auf diese Weise kühlt es sich ab, und gleichzeitig kondensieren sich die in demselben etwa vorhandenen Wasserdämpfe sowie das Salzsäuregas.

Erkl. 859. Da die Absorption des Chlors unter Selbsterwärmung vor sich geht, bei einer über 30° hinaus gehenden Temperatur der Chlorkalk sich aber bereits zu zersetzen anfängt, so muss entweder das Einleiten von Chlor sehr langsam geschehen oder durch Luftzutritt die Temperatur reguliert werden, wofern man nicht vorzieht, nur während der kälteren Monate die Fabrikation des Bleichkalks vorzunehmen, da

Brause versehenen Schlauches solange gleichmässig mit Wasser besprengt, bis die Masse anfängt, unter Erhitzung und Dampfentwickelung aufzuschwellen. Indem die Masse häufiger umgeschaufelt wird und gröbere Stücke, welche sich nur schwer oder gar nicht löschen, beseitigt werden, verwandelt sich der Kalk langsam in feinpulveriges Hydrat, welches (zur Entfernung von grösseren Stücken) zunächst gesiebt und dann zum Abkühlen in besondere Holzkästen geschafft wird.

Das vor der Behandlung mit Chlor stets auf seinen Wassergehalt [1] [6 bis 8 %] nochmals geprüfte Hydrat wird dann in 75—100 mm dicken Schichten auf dem Boden grosser Kammern ausgebreitet, welche aus Bleiplatten, aus mit Asphalt bestrichenen Eisenplatten oder aus geteerten Sandsteinplatten bestehen. Dieselben sind ungefähr 20 m lang, 5 m breit und 2 m hoch und besitzen die in nebenstehender Fig. 12 angedeutete Form. falls aus Salzsäure und Braunstein dargestelltes Chlor [2] verwandt wird. Durch seitlich angebrachte Thüren *TT* wird das Kalkhydrat eingebracht, dasselbe mittelst zackiger Instrumente, sog. Rechen, gerillt, d. h. in egale Furchen gezogen, um so die Oberfläche des gelöschten Kalks zu vergrössern und dem Chlor eine grössere Wirkungsfläche zu bieten. Nachdem die Thüren geschlossen sind, wird durch ein oberhalb der Kammern gelegenes Röhrensystem *R* solange trockenes, kaltes und möglichst salzsäurefreies Chlor eingeleitet, bis alle Luft aus den Kammern verdrängt ist und die gelblichgrüne Farbe des Chlors durch korrespondierende, kleine seitliche Beobachtungsfenster *F* erkannt wird. Die verdrängte Luft sowie das beim Füllen der ersten Kammer entweichende Chlor gelangen durch ein zweites Röhrensystem *R'* in

[1]) Siehe Erkl. 856.
[2]) „ die Erkl. 857, 858 und 859.

dann alle jene Vorsichtsmassregeln nicht erforderlich sind.

Erkl. 860. Bei einem sorgfältig überwachten Prozesse wird durchschnittlich das Anderthalbfache vom Gewicht des angewandten Kalkhydrats an Chlorkalk gewonnen.

Erkl. 861. Da das Entleeren der Kammern, das „Ausbringen“ des fertigen Chlorkalks, wegen des nicht zu vermeidenden Verstäubens die Gesundheit der Arbeiter schädigt, hat man in neueren Anlagen zweckmässig die Kammern auf Pfeilern ruhend gebaut und lässt durch im Boden der Kammern angebrachte Oeffnungen den Chlorkalk direkt in die zur Verpackung dienenden Fässer gelangen.

Erkl. 862. Soll nach *Deacons* Methode gewonnenes, also mit Luft und Stickstoff verdünntes Chlor zur Darstellung von Bleichkalk verwandt werden, so können die obigen Kammern nicht benutzt werden, weil infolge der Verdünnung das Chlorgas zu langsam einwirken würde. Man wendet dann Kammern an, welche verschiedene Etagen in geringem Abstande übereinander enthalten, die so angelegt sind, dass das Chlor in Zickzackbewegung über das auf denselben in äusserst dünnen Schichten ausgebreitete Kalkhydrat strömt. Nur auf diese Weise lässt sich zur Gewinnung von Chlorkalk einigermassen vorteilhaft das nach *Deacons* Verfahren dargestellte Chlor benutzen. Glatter verläuft jedoch der Prozess bei Anwendung von Chlor aus Braunstein bezw. Manganlauge und Salzsäure.

Erkl. 863. Die Fabrikation des Chlorkalks erfolgt meistens in den Sodafabriken, weil die in letzteren als Nebenprodukt auftretenden kolossalen Mengen Salzsäure durch Ueberführung in Chlor und Verwendung des letzteren zur Chlorkalkbereitung gleich an Ort und Stelle vorteilhaft verwertet werden können.

Erkl. 864. Die Eigenschaft der wässerigen Chlorkalklösungen, alkalisch zu reagieren, kann nur so erklärt werden, dass dem Chlorkalk Kalkhydrat beigemengt ist, welches bei der Einwirkung von Chlor unverändert geblieben, indem, wie *Bolleys* Ansicht ist, von der entstandenen Bleichverbindung stets ein Teil des Kalkhydrats eingehüllt wird und so dem Chlor nicht zugänglich ist.

Erkl. 865. Uebergiesst man festen Chlorkalk mit wenig Wasser, so erhält man durch Filtration eine Lösung, in welcher viel Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium, ersteres vorwiegend, enthalten ist. Behandelt man die gleiche Probe nochmals mit wenig Wasser, so überwiegt auch in dieser Lösung das Chlorcalcium, während die Gesamtmenge desselben

eine benachbarte, gleichfalls mit Kalk beschickte Kammer, welche, nachdem die Ein- und Ableitungsröhren der ersten Kammer geschlossen sind, in derselben Weise mit Chlor gefüllt wird u. s. w.

Nach etwa 24 Stunden ist fast das gesamte Chlor absorbiert; nun werden die Thüren geöffnet und, nachdem die Masse gut umgeschaufelt und wieder gerillt ist, verschlossen, um von neuem Chlor einzuleiten. Innerhalb 24 Stunden ist dann die Chlorkalkbildung beendigt; nachdem der Chlorkalk auf seinen Gehalt [1]) an „wirksamem Chlor“ geprüft worden, wird derselbe herausgekrückt und sofort in hölzerne Fässer verpackt [2]).

Um auch das nach *Deacons* Methode [3]) darstellbare Chlor zur Chlorkalkfabrikation [4]) zu benutzen, sind an Stelle der obigen Chlorkalkkammern sog. Etagenkammern zu verwenden.

Der Chlor- oder Bleichkalk bildet ein lockeres, meist infolge schwacher Hygroskopizität etwas feuchtes, chlorähnlich riechendes Pulver, welches sich in etwa 20 Teilen Wasser löst und in Lösung stark alkalische [5]) Reaktion besitzt. Beim Aufbewahren an der Luft zersetzt er sich langsam, indem durch die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit und des Kohlendioxyds unterchlorige Säure frei wird, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

$CaCl(ClO)$	+ CO_2	+ H_2O	= $HClO$ +
Chlorkalk (Bleichverbindung)	Kohlendioxyd	Wasserdampf	Unterchlorige Säure
	der Luft		

HCl	+ $CaCO_3$
Chlorwasserstoffsäure	Calciumkarbonat

In geschlossenen Gefässen, besonders bei direkter Belichtung durch die Sonne, oder bei höherer Temperatur zersetzt sich derselbe schnell, zuweilen mit explosionsartiger Heftigkeit [6]), gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 860.
[2]) „ „ 861.
[3]) „ „ 862.
[4]) „ „ 863.
[5]) „ die Erkl. 864 und 865.
[6]) „ Erkl. 866.

und des Calciumhypochlorits hinter dem Gehalt des ersten Auszuges weit zurückbleibt. Erst im dritten bezw. vierten Auszuge der gleichen Probe überwiegt das Hypochlorit, wobei jedoch die Quantität beider äusserst gering ist.

Aus Obigem folgt aber, dass die sog. Bleichverbindung des Chlorkalks in wässeriger Lösung gemäss der Gleichung:

$$2\,CaCl(ClO) = CaCl_2 + Ca(ClO)_2$$

Chlorkalk (Bleichverbindung)	Calcium-chlorid	Unterchlorigsaures Calcium

in Calciumchlorid und -hypochlorit zerfällt, dass also in wässerigen Lösungen desselben die Gegenwart von unterchlorigsaurem Calcium anzunehmen ist.

Erkl. 866. Es empfiehlt sich, um von Explosionen begleitete Zersetzungen des Chlorkalks möglichst zu vermeiden, denselben in nicht zu fest verschlossenen Gefässen an einem dunkeln, mässig warmen Orte aufzubewahren.

Erkl. 867. Nach *Lunge* gelten für die Einwirkung von Säuren auf Chlorkalk folgende Regeln:

1). Konzentrierte Säuren im Ueberschuss zersetzen sowohl festen Chlorkalk als dessen Lösungen in der Weise, dass nur freies Chlor auftritt;

2). bei Vermeidung eines Ueberschusses, d. h. bei Anwendung von weniger Säure als zur völligen Zersetzung erforderlich ist, wirken starke Säuren auf Chlorkalklösungen unter Bildung von Chlor und Unterchlorigsäure, auf verdünnte Lösungen dagegen nur unter Freiwerden von unterchloriger Säure;

3). bei Anwendung von Salzsäure tritt stets nur Chlor auf;

4). Kohlendioxyd entwickelt beim Entstehen in Chlorkalklösungen nur unterchlorige Säure, auf festen, trockenen Chlorkalk wirkt dasselbe gar nicht ein, während es auf feuchten in gleicher Weise wie auf Lösungen einwirkt.

Erkl. 868. Die Güte eines Chlorkalks wird nach der Menge Chlor, die bei der Behandlung mit Säuren in Freiheit gesetzt wird, bestimmt, und das in freier Form abscheidbare Chlor als „wirksames Chlor" bezeichnet. Guter Chlorkalk darf nicht unter 25 % an letzterem enthalten.

Erkl. 869. Wird eine wässerige Chlorkalklösung mit geringen Mengen Kobaltoxyd erhitzt, so tritt eine gleichmässige Sauerstoffentwickelung ein, indem entsprechend der Gleichung:

$$Ca(ClO)_2 + 2\,Co_2O_3 = CaCl_2 + 4\,CoO + 2\,O_2$$

Unterchlorigsaures Calcium	Kobaltoxyd	Calciumchlorid	Kobaltoxydul	Sauerstoff

der gesamte Sauerstoff des Calciumhypochlorits und ein Teil des Sauerstoffs vom Kobaltoxyd frei werden, wobei gleichzeitig ersteres in

$$2\,CaCl_2O = 2\,CaCl_2 + O_2$$

Chlorkalk	Chlorcalcium	Sauerstoff

in Chlorcalcium und Sauerstoff. Von Säuren [1]) wird der Chlorkalk unter Bildung von Chlor oder Unterchlorigsäure zerlegt, deren Entstehen einerseits von der Menge und Konzentration der Säuren, andererseits davon abhängt, ob man Chlorkalk in fester Form oder in Lösung anwendet. Auf dieser Eigenschaft des Chlorkalks, in Berührung mit Säuren Chlor [2]) oder Unterchlorigsäure zu entwickeln, beruht die Anwendung desselben in der Bleicherei und als Desinfektionsmittel.

Ausser durch Zusatz von Säuren können die bleichenden Wirkungen des Chlorkalks auch durch Berührung mit gewissen Salzen, wie Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Zinkchlorid, überhaupt von solchen Salzen hervorgerufen werden, deren Basen mit Unterchlorigsäure keine beständigen Salze zu liefern vermögen; z. B. entsteht beim Eintragen von schwefelsaurem Magnesium in Chlorkalklösung gemäss der Gleichung:

$$Ca(ClO)_2 + MgSO_4 = Mg(ClO)_2 + CaSO_4$$

Unterchlorigsaures Calcium	Schwefelsaures Magnesium	Unterchlorigsaures Magnesium	Calciumsulfat (Gips)

neben schwefelsaurem Calcium (Gips) Magnesiumhypochlorit, welches jedoch nicht beständig ist und entsprechend der Gleichung:

$$Mg(ClO)_2 + H_2O = 2\,HClO + MgO$$

Unterchlorigsaures Magnesium	Wasser	Unterchlorige Säure	Magnesiumoxyd

in unterchlorige Säure unter Abscheidung von Magnesiumoxyd zerfällt.

Konzentrierte Chlorkalklösungen entwickeln beim Erhitzen reichliche Mengen Sauerstoffs [3]), indem folgende Zersetzung stattfindet:

$$Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$$

Unterchlorigsaures Calcium	Calciumchlorid	Sauerstoff

Verdünnte Lösungen dagegen liefern beim

[1]) Siehe Erkl. 867.
[2]) „ „ 868.
[3]) „ „ 869.

Chlorid, letzteres in Oxydul übergehen. Da nun letzteres durch das unterchlorigsaure Calcium im Sinne der Gleichung:

$$4\,CoO + Ca(ClO)_2 = 2\,Co_2O_3 + CaCl_2$$

Kobaltoxydul, Calciumhypochlorit, Kobaltoxyd, Calciumchlorid

wieder zu Oxyd oxydiert wird und von neuem auf das Hypochlorit nach ersterer Gleichung unter Sauerstoffentwickelung einzuwirken vermag, so genügt eine kleine Menge Kobaltoxyd, um grosse Mengen Chlorkalklösung unter Sauerstoffentwickelung zu zersetzen.

In gleicher Weise, wie Kobaltoxyd, lassen sich auch dessen Salze sowie die Oxyde von Mangan, Eisen und Kupfer bezw. deren Salze verwenden.

Erkl. 870. Auf dieser Umsetzung beruht die Anwendung des Chlorkalks zur Darstellung von chlorsaurem Kalium nach *Liebigs* Verfahren [1]):

Man sättigt den aus 3 Molekulen Kalkhydrat und 1 Molekul Kaliumchlorid bestehenden Brei mit Chlorgas, erhitzt zum Sieden und filtriert. Das Kaliumchlorat, welches sich aus dem Filtrat direkt ausscheidet, bildet sich hierbei in folgender Weise: Beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch entsteht Calciumhypochlorit; dieses verwandelt sich in der Wärme in Chlorat, und auf letzteres wirkt bei der Siedetemperatur das Chlorkalium ein, indem nach der Gleichung:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3 + CaCl_2$$

Chlorsaures Calcium, Chlorkalium, Chlorsaures Kalium, Chlorcalcium

neben Chlorcalcium chlorsaures Kalium entsteht.

Erkl. 871. Zum Bleichen wendet man wässerige Lösungen von Chlorkalk bei Gegenwart von Säuren an. Die Menge der letzteren ist von Wichtigkeit, weil bei überschüssiger Säure Chlor, bei weniger Säure unterchlorige Säure frei wird, die beide bleichend wirken. Man verfährt gewöhnlich so, dass man die zu bleichenden Stoffe abwechselnd in einen wässerigen Chlorkalkauszug (Chlorkalkbad), dann in angesäuertes Wasser (Säurebad) eintaucht. Zuletzt muss man mittelst einer Sodalösung (im Sodabad) die Säure abstumpfen und schliesslich in einem Bad von unterschwefligsaurem Natrium (sog. Antichlorbad) die letzten Spuren Chlor, Unterchlorigsäure bezw. Salzsäure entfernen. Werden letztere Vorsichtsmassregeln ausser Acht gelassen, so werden die gebleichten Gegenstände leicht mürbe. Letzteres kann aber auch eintreten, wenn das Chlorkalk- oder Säurebad zu konzentriert genommen wird.

In den Fällen, wo man nur mit unterchloriger Säure bleichen will, zersetzt man die Chlorkalklösung, in welcher die zu bleichende Ware eingehängt ist, durch Einleiten von Kohlendioxyd oder durch Zusatz gewisser Salze (Magnesium-

[1]) Siehe Antw. auf Frage 56.

Erhitzen keinen Sauerstoff; in diesem Falle tritt gemäss der Gleichung:

$$3\,Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2\,CaCl_2$$

Unterchlorigsaures Calcium, Chlorsaures Calcium, Calciumchlorid

Umwandlung desselben in chlorsaures Calcium [1]) und Calciumchlorid ein.

Beim Erhitzen von Chlorkalk mit Ammoniak findet im Sinne der Gleichung:

$$3\,CaCl_2O + 2\,NH_3 = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 2\,N$$

Chlorkalk, Ammoniak, Chlorcalcium, Wasser, Stickstoff

unter Bildung von Chlorcalcium eine lebhafte Stickstoffentwickelung statt.

Der Chlorkalk findet hauptsächlich Anwendung beim Bleichen [2]) von leinenen und baumwollenen Stoffen, sowie von Papier; ausserdem dient er als Desinfektionsmittel [3]) zur Zerstörung von Riechstoffen, Krankheitsüberträgern u. s. w.

2). Das **chlorsaure Calcium** oder Calciumchlorat $= Ca(ClO_3)_2$ entsteht:

a). durch Neutralisieren von wässeriger Chlorsäure [4]) mit Calciumkarbonatpulver im Sinne der Gleichung:

$$2\,HClO_3 + CaCO_3 = Ca(ClO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Chlorsäure, Calciumkarbonat, Chlorsaures Calcium, Kohlendioxyd, Wasser

b). beim Einleiten von gasförmigem Chlor in heissen Kalkbrei [5]) entsprechend der Gleichung:

$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O$$

Calciumhydrat, Chlor, Chlorsaures Calcium, Chlorcalcium, Wasser

Dasselbe [6]) kristallisiert in prismatischen, wasserhaltigen, zerfliesslichen

[1]) Siehe Erkl. 870.
[2]) „ „ 871.
[3]) „ „ 872.
[4]) „ „ 873.
[5]) „ „ 874.
[6]) „ die Erkl. 875 und 876.

sulfat, Zinksulfat, Zinkchlorid u. s. w.). [Siehe Bd. I Chlor und unterchlorige Säure.]

Erkl. 872. Sehr häufig benutzt man den Chlorkalk bei der Sektion übelriechender, in Verwesung begriffener Leichen, um so die auftretenden Riechstoffe zu vernichten.

In Hospitälern und Krankenzimmern stellt man behufs Desinfektion offene, mit festem Chlorkalk gefüllte Schalen auf; letzteres wird dann durch das atmosphärische Kohlendioxyd unter Entwickelung von unterchloriger Säure zerlegt, welche die Krankheitskeime u. s. w. vernichtet resp. unschädlich macht. (Siehe auch Bd. I Erkl. 1014.)

Erkl. 873. Durch Verdunstenlassen einer, beim Neutralisieren von Chlorsäure mit Calciumkarbonat entstehenden Lösung von chlorsaurem Calcium erhält man letzteres in prismatischen, wasserhaltigen Kristallen von folgender Zusammensetzung: $Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$.

Erkl. 874. Aus der beim Einleiten von Chlor in heissen Kalkbrei entstehenden Lösung von Calciumchlorat und Calciumchlorid lässt sich ersteres nicht isolieren, da beide Salze gleiche Löslichkeit besitzen. Man benutzt aber derartige Lösungen zur Gewinnung von chlorsaurem Kalium. (Siehe Erkl. 870.)

Erkl. 875. Auch beim Kochen von Chlorkalk mit vielem Wasser entsteht chlorsaures Calcium, indem das in Lösung befindliche Hypochlorit langsam gemäss der Gleichung:

$$3Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2$$

Calcium-hypochlorit — Calciumchlorat — Chlorcalcium

in Calciumchlorat und Chlorcalcium übergeht.

Erkl. 876. Das überchlorsaure Calcium oder Calciumperchlorat = $Ca(ClO_4)_2$ lässt sich durch Neutralisieren von Ueberchlorsäure mittelst Calciumkarbonat und Verdampfen der so erhaltenen Lösung gewinnen. Es bildet eine weisse, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die aber keinerlei praktische Bedeutung besitzt.

Erkl. 877. Calciumhypobromit ist in reiner Form noch nicht dargestellt.

Erkl. 878. Nach *Lunge* bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, dem Chlorkalk in Zusammensetzung und chemischem Verhalten ganz analoge Verbindung von der Formel: CaJ_2O. Dieselbe besitzt schwachen chlorähnlichen Geruch und starkes Bleichvermögen. Jedoch ist sie von weit grösserer Beständigkeit als die Chlorverbindung, indem sie sich nur durch anhaltendes Kochen und auch nur zum Teil zer-

Kristallen von der Zusammensetzung: $Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Beim raschen Erhitzen schmilzt es (gegen 100°) im Kristallwasser, während es durch vorsichtiges Erwärmen, ohne zu schmelzen, in wasserfreies Salz verwandelt werden kann. Bei stärkerem Erhitzen wird letzteres unter Sauerstoffentwickelung in Chlorid übergeführt:

$$Ca(ClO_3)_2 = CaCl_2 + 3O_2$$

Chlorsaures Calcium — Calciumchlorid — Sauerstoff

3). Das **bromsaure Calcium** oder Calciumbromat[1]) = $Ca(BrO_3)_2$ wird, analog dem Chlorat, durch Neutralisieren von wässeriger Bromsäure mit Calciumkarbonat erhalten. Es bildet sich gemäss der Gleichung:

$$2HBrO_3 + CaCO_3 = Ca(BrO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Bromsäure — Calciumkarbonat — Bromsaures Calcium — Kohlendioxyd — Wasser

und kristallisiert beim Eindampfen in grossen, tafelförmigen, monoklinen Kristallen, welche die Zusammensetzung: $Ca(BrO_3)_2 + H_2O$ haben und in Wasser leicht löslich sind.

4). Das **jodsaure Calcium** oder Calciumjodat[2]) = $Ca(JO_3)_2$ scheidet sich (infolge seiner geringen Löslichkeit) auf Zusatz einer Lösung von Jodsäure oder von jodsauren Alkalisalzen zu einer Calciumsalzlösung direkt aus. Seine Bildung verläuft nach den Gleichungen:

$$2HJO_3 + CaCl_2 = Ca(JO_3)_2 + 2HCl$$

Jodsäure — Chlorcalcium — Jodsaures Calcium — Chlorwasserstoffsäure

$$2NaJO_3 + CaCl_2 = Ca(JO_3)_2 + 2NaCl$$

Jodsaures Natrium — Chlorcalcium — Jodsaures Calcium — Chlornatrium

Es bildet, nach obigen Methoden bereitet, glänzende, rhombische Kristalle

[1]) Siehe Erkl. 877.
[2]) „ „ 878.

legt und beim Aufbewahren weniger schnell zersetzt. *Lunge* hat dieser Verbindung die Bezeichnung: Jodkalk verliehen, um die nahe Verwandtschaft derselben zum Chlorkalk auszudrücken.

Erkl. 879. 100 Teile Wasser lösen bei 18° nur 0,22 Teile jodsaures Calcium.

Erkl. 880. Von der Ueberjodsäure sind folgende Calciumsalze bekannt:

1). Monocalciumperjodat oder metahyperjodsaures Calcium . . . . $= Ca(JO_4)_2$,
2). Dicalciumperjodat . . . $= Ca_2J_2O_9$,
3). Pentacalciumperjodat oder dimesohyperjodsaures Calcium . . . $= Ca_5(JO_6)_2$.

Dieselben besitzen nur theoretisches Interesse.

von der Formel: $Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer[1]), in heissem Wasser etwas leichter löslich, in Alkohol aber völlig unlöslich sind.

Auch von der Ueberjodsäure[2]) sind einige Salze dargestellt, aber nicht eingehender untersucht.

---

[1]) Siehe Erkl. 879.
[2]) „ „ 880.

79). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Schwefel, über die Calciumsulfide.

Frage 213. Was ist über die Sulfide des Calciums anzuführen?

Antwort. Dargestellt sind folgende Schwefelverbindungen[1]) des Calciums:

a). CaS = Einfachschwefelcalcium,
b). CaS_4 = Vierfachschwefelcalcium,
c). CaS_5 = Fünffachschwefelcalcium.

1). Das **Einfachschwefelcalcium**, Calciumsulfuret oder Calciummonosulfid = CaS bildet sich[2]):

a). beim Erhitzen von Kalk bis zum Glühen in einem Schwefelwasserstoffstrom nach der Gleichung:

$$CaO + H_2S = CaS + H_2O$$

Calcium-oxyd, Schwefel-wasserstoff, Schwefel-calcium, Wasser

b). durch Glühen eines Gemenges von Calciumsulfat (Gips) und Kohle entsprechend der Gleichung:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$

Calcium-sulfat, Kohlen-stoff (Kohle), Schwefel-calcium, Kohlen-monoxyd

c). beim *Leblanc*schen Sodaprozess als Nebenprodukt in gewaltigen Mengen durch Glühen von Schwefelnatrium[3]) und Cal-

Erkl. 881. Von den nebenstehenden Schwefelverbindungen ist bis jetzt nur das Monosulfid in fester Form bekannt; die anderen beiden, das Vierfach- und Fünffachschwefelcalcium, scheinen nur in Lösung existenzfähig zu sein.

Erkl. 882. Das nach nebenstehenden Methoden gewonnene Schwefelcalcium ist nie absolut rein; so enthält das durch Glühen von Aetzkalk im Schwefelwasserstoffstrom gewonnene Produkt stets unveränderten Kalk, und dem durch Glühen von Gips und Kohle erhaltenen Sulfid sind stets grössere oder kleinere Mengen von Kohle und nicht angegriffenem Calciumsulfat beigemengt. Um es in ganz reiner Form darzustellen, erhitzt man nach *Schöne* kohlensaures Calcium in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoffgas zum Glühen, wobei ersteres gemäss der Gleichung:

$$CaCO_3 + CO_2 + CS_2 = CaS + CO_2 + COS$$

Calcium-karbonat, Kohlen-dioxyd, Schwefel-kohlenstoff, Schwefel-calcium, Kohlen-dioxyd, Kohlen-oxy-sulfid

in Calciummonosulfid übergeführt wird.

Erkl. 883. Das Schwefelnatrium selbst bildet sich in den Sulfatöfen zunächst durch Einwirkung von Kohle auf das schwefelsaure Natrium („Sulfat“) im Sinne der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

Schwefel-saures Natrium („Sulfat“), Kohlen-stoff (Kohle), Schwefel-natrium, Kohlen-dioxyd

---

[1]) Siehe Erkl. 881.
[2]) „ „ 882.
[3]) „ „ 883.

Erkl. 884. 1 Teil Calciummonosulfid löst sich bei 12,6° in 12500 Teile Wasser.

Erkl. 885. An der Luft erleidet das Schwefelcalcium zum Teil noch andere Zersetzungen, indem es in Calciumhyposulfit und schwefelsaures Calcium unter Sauerstoffaufnahme übergeht. Diese Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

$$2CaS + 2O_2 = CaS_2O_3 + CaO$$

Schwefelcalcium	Sauerstoff	Calciumhyposulfit	Calciumoxyd

$$CaS + 2O_2 = CaSO_4$$

Schwefelcalcium	Sauerstoff	Schwefelsaures Calcium (Gips)

Erkl. 886. Ueber die Eigenschaften und Nutzbarmachung des beim *Leblanc*schen Sodaprozess auftretenden Calciummonosulfids vergl. Antw. auf Frage 120 sowie die Erkl. 362—364.

Erkl. 887. Wenn man Calciummonosulfid mit weniger als 3 Atomen Schwefel erhitzt, bildet sich niemals ein Di- oder Trisulfid, vielmehr sogleich Tetrasulfid, in das natürlich nur ein Teil des Monosulfids übergeht, während der Rest desselben von dem Wasser gemäss der Gleichung:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$

Schwefelcalcium	Wasser	Calciumsulfhydrat	Calciumoxydhydrat

in Calciumsulf- und Calciumoxydhydrat übergeführt wird.

Erkl. 888. Die Zersetzung, welche das Calciumtetrasulfid in konzentrierter, wässeriger Lösung, also auch beim Eindampfen erleidet, verläuft im Sinne der Gleichung:

$$3CaS_4 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2 + 2S_2$$

Calciumtetrasulfid	Wasser	Calciumoxydhydrat	Calciumsulfhydrat	Schwefel

Unter Abscheidung von Schwefel bildet sich dabei eine Lösung von Calciumoxydhydrat und Calciumsulfhydrat, von denen letzteres meist weiter unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Monosulfid übergeht:

$$Ca(SH)_2 = CaS + H_2S$$

Calciumsulfhydrat	Calciummonosulfid	Schwefelwasserstoff

ciumkarbonat in den sog. Sulfatöfen nach folgender Gleichung:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Schwefelnatrium	Calciumkarbonat	Natriumkarbonat (Soda)	Schwefelcalcium

Dasselbe bildet in reiner Form eine fast weisse, nur schwach gelblich gefärbte Masse, welche in ausgezeichneter Weise die Eigenschaft der Phosphorescenz zeigt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich [1]), wird von demselben in der Wärme — aber erst nach längerem Kochen — aufgelöst unter Bildung eines Gemisches von Calciumsulf- und Calciumoxydhydrat gemäss der Gleichung:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$

Schwefelcalcium	Wasser	Calciumsulfhydrat	Calciumoxydhydrat

Beim Liegen an der Luft zersetzt [2]) es sich unter Auftreten von Schwefelwasserstoffgeruch, indem es von dem atmosphärischen Kohlendioxyd und Wasserdampf entsprechend der Gleichung:

$$CaS + CO_2 + H_2O = H_2S + CaCO_3$$

Schwefelcalcium	Kohlendioxyd	Wasser	Schwefelwasserstoff	Calciumkarbonat

langsam in Karbonat übergeführt wird. Auch durch Erwärmen mit nicht zu konzentrierten Lösungen von kohlensauren Alkalien wird es [3]) in Karbonat verwandelt.

Bei der Einwirkung von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung in das Salz der betreffenden Säure übergeführt.

2). Das **Vierfachschwefelcalcium** oder Calciumtetrasulfid $= CaS_4$ entsteht, wenn Calciummonosulfid mit 3 Atomen Schwefel [4]) in Wasser erhitzt wird; gemäss der Gleichung:

$$CaS + S_3 = CaS_4$$

Calciumsulfid	Schwefel	Calciumtetrasulfid

geht ersteres langsam in Lösung. Aus dieser kann das Tetrasulfid durch Ein-

[1]) Siehe Erkl. 884.
[2]) „ „ 885.
[3]) „ „ 886.
[4]) „ „ 887.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). **Alle Buchhandlungen** nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

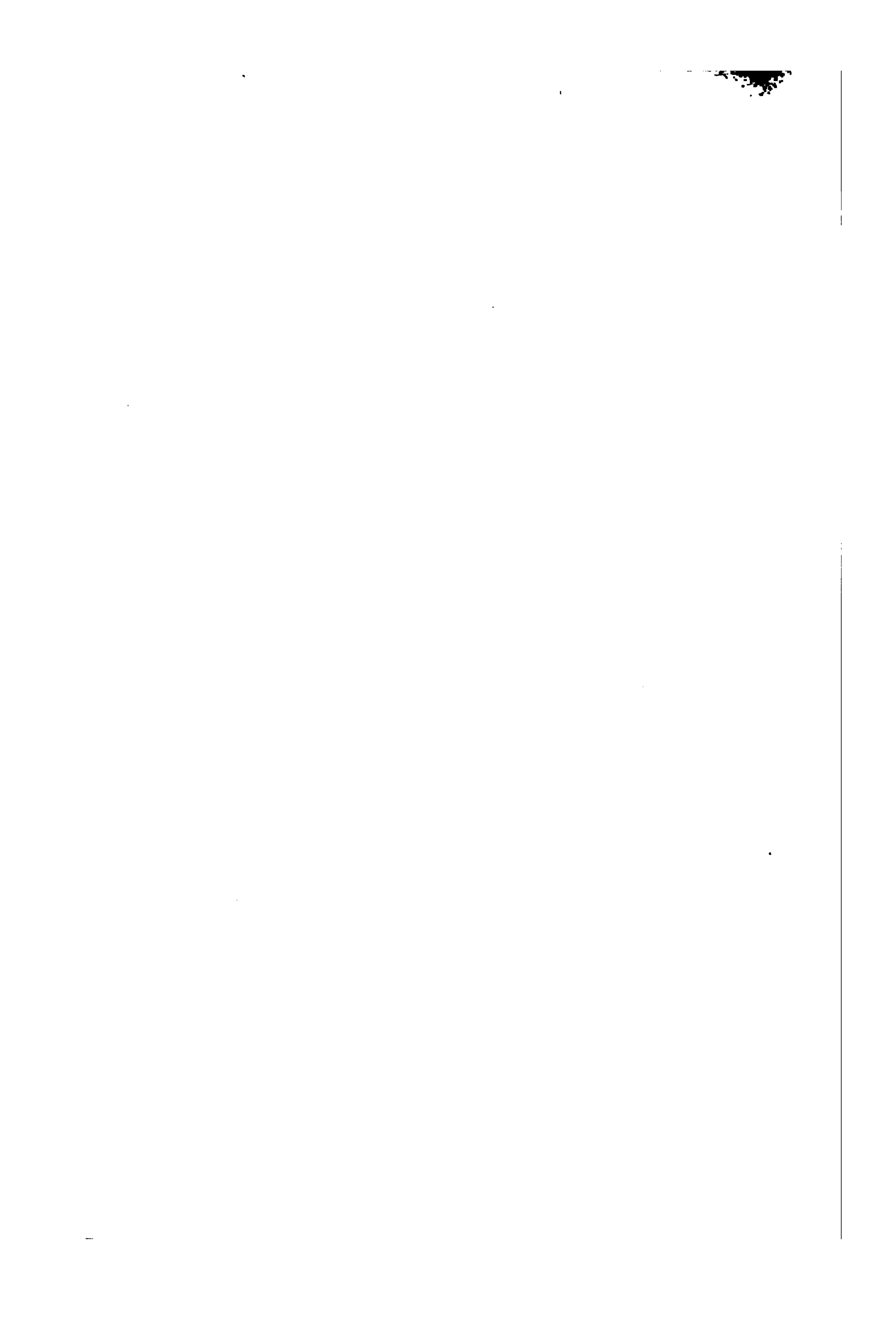
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

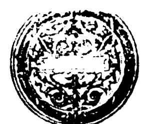
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



V. 2220

932. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 923. — Seite 273—288. Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, **synthetischen** Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, **Differential- u. Integral-Rechnung,** analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-,** Strassen-, **Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 923. — Seite 273—288. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik**, **Physik**, **Mechanik**, **math. Geographie**, **Astronomie**, des **Maschinen-**, **Strassen-**, **Eisenbahn-**, **Brücken- und Hochbaues**, des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren**, **Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze**, **Formeln**, **Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn.**, **gleichberechtigten höheren Bürgerschulen**, **Privatschulen**, **Gymnasien**, **Realgymnasien**, **Progymnasien**, **Schullehrer-Seminaren**, **Polytechniken**, **Techniken**, **Baugewerkschulen**, **Gewerbeschulen**, **Handelsschulen**, **techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen**, **Akademien**, **Universitäten**, **Land- und Forstwissenschaftsschulen**, **Militärschulen**, **Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler**, **Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden** der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln**, **Formeln**, **Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren**, **Architekten**, **Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 889. Beim nicht zu langen (vgl. Bd. I Erkl. 1404) Kochen von Kalkmilch mit Schwefel wird entsprechend der Gleichung:

$$3Ca(OH)_2 + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3 + 3H_2O$$

Calcium-oxydhydrat (Kalkmilch)	Schwefel	Calcium-pentasulfid	Unterschwefligsaures Calcium	Wasser

eine Auflösung von Calciumpentasulfid erhalten, welche ausserdem noch unterschwefligsaures Calcium enthält[1]).

Erkl. 890. Lässt man umgekehrt die Calciumpentasulfidlösung in überschüssige verdünnte Säure, z. B. Salzsäure fliessen, so bildet sich im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2CaS_5 + 4HCl = 2CaCl_2 + 2H_2S_2 + 3S_2$$

Calcium-penta-sulfid	Chlor-wasserstoff-säure	Chlor-calcium	Wasserstoff-hypersulfid	Schwefel

Wasserstoffhypersulfid, neben welchem Schwefel und Calciumchlorid entstehen.

Erkl. 891. Kalkschwefelleber (Hepar sulfuris calcareum oder Calcaria sulfurata) bildet sich, wenn 1 Gewichtsteil fein gepulverter, gebrannter Kalk mit $\frac{1}{2}$—1 Gewichtsteil Schwefelpulver in verschliessbaren Tiegeln langsam bis zum Glühen erhitzt und das Gemenge etwa 1 Stunde im Glühen erhalten wird. Dieselbe besteht aus Calciummonosulfid und Calciumsulfat, entsteht also gemäss der Gleichung:

$$4CaO + 4S = 3CaS + CaSO_4$$

Calciumoxyd (Kalk)	Schwefel	Calcium-monosulfid	Schwefelsaures Calcium

Hinsichtlich der Zusammensetzung unterscheidet sich also die Kalkschwefelleber von der Natron- und Kalischwefelleber dadurch, dass sie keine Polysulfide enthält, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht darin vorkommen können. Die so gewonnene Kalkschwefelleber bildet eine grauweisse Masse, welche von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt wird.

Durch Kochen von Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser entsteht eine Lösung von Kalkschwefelleber, welche (vgl. Erkl. 889) Calciumpentasulfid und unterschwefligsaures Calcium enthält.

Die Kalkschwefelleber findet bisweilen in der Medizin Verwendung.

[1]) Siehe Erkl. 891.

dampfen in kristallisierter Form nicht erhalten werden, weil es sich dabei unter Rückbildung von Monosulfid[1]) zersetzt. Beim Behandeln seiner Lösung mit Schwefel vermag es noch 1 Atom desselben aufzunehmen, wobei es in das auch nur in Lösung bekannte Pentasulfid übergeht. Von Säuren werden seine Lösungen unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel zersetzt:

$$CaS_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + S_3$$

Calcium-tetrasulfid	Chlorwasserstoffsäure	Calcium-chlorid	Schwefelwasserstoff	Schwefel

3). Das **Fünffachschwefelcalcium** oder Calciumpentasulfid $= CaS_5$ bildet sich beim Erhitzen der Tetrasulfidlösungen mit Schwefel gemäss der Gleichung:

$$CaS_4 + S = CaS_5$$

Calcium-tetrasulfid	Schwefel	Calcium-pentasulfid

Dasselbe ist auch nur in wässeriger Lösung beständig und lässt sich aus letzterer durch Eindampfen nicht in kristallisierter Form erhalten, weil es ähnlich dem Tetrasulfid dabei Zersetzung erleidet. Wird eine Calciumpentasulfidlösung mit Säuren übergossen[2]), so zersetzt sich das Sulfid unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von sehr fein verteiltem Schwefel (sog. Schwefelmilch) entsprechend der Gleichung:

$$CaS_5 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + S_4$$

Calcium-pentasulfid	Chlorwasserstoffsäure	Chlorcalcium	Schwefelwasserstoff	Schwefel

[1]) Siehe die Erkl. 888 und 889.
[2]) „ Erkl. 890.

80). Ueber die Verbindung des Calciums mit Schwefel und Wasserstoff.

Ueber das Calciumsulfhydrat.

Frage 214. Wie entsteht Calciumsulfhydrat, was ist über seine Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

Antwort. Das Calciumsulf- oder Calciumthiohydrat = $Ca(SH)_2$ bildet sich [1]):

1). beim Erwärmen von Calciumsulfid mit Wasser gemäss der Gleichung:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$

Schwefelcalcium	Wasser	Calciumsulfhydrat	Calciumoxydhydrat

2). beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch:

$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(SH)_2 + 2H_2O$$

Calciumoxydhydrat (Kalkmilch)	Schwefelwasserstoff	Calciumsulfhydrat	Wasser

Dasselbe ist nur in Lösung bekannt. Seine wässerigen Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen [2]), wenn man dieselben behufs Abscheidung von festem Thiohydrat konzentrieren will, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff und Bildung von Calciummonosulfid. Es oxydiert sich in Lösung an der Luft langsam unter Sauerstoffaufnahme zu Calciumthiosulfat entsprechend der Gleichung:

$$Ca(SH)_2 + 2O_2 = CaS_2O_3 + H_2O$$

Calciumsulfhydrat	Sauerstoff der Luft	Calciumthiosulfat	Wasser

Von Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt:

$$Ca(SH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2S$$

Calciumsulfhydrat	Chlorwasserstoffsäure	Calciumchlorid	Schwefelwasserstoff

Das Calciumsulfhydrat findet ausgedehnte Anwendung in der Gerberei [3]).

Erkl. 892. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf festen, gelöschten Kalk entsteht gleichfalls Calciumsulfhydrat; demselben bleibt aber stets Calciumoxydhydrat beigemengt.

Erkl. 893. Wässerige Calciumsulfhydratlösungen zersetzen sich beim Eindampfen, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Calciummonosulfid abscheidet:

$$Ca(SH)_2 = CaS + H_2S$$

Calciumsulfhydrat	Calciumsulfid	Schwefelwasserstoff

Erkl. 894. Das Calciumsulfhydrat besitzt sowohl in Lösung als auch (mit Calciumoxydhydrat gemengt) in fester Form (vgl. Erkl. 892) die Eigenschaft, tierische Haare in kurzer Zeit dermassen zu verändern, dass dieselben zu einer Gallerte aufschwellen und sich mittelst eines stumpfen Messers (des sogen. Schabemessers) leicht von der Haut abstossen lassen.

Erkl. 895. In der Gerberei benutzt man hauptsächlich den sogen. Gaskalk derjenigen Leuchtgasfabriken, welche zur Reinigung des durch Destillation der Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases nicht festen, gelöschten Kalk als Bestandteil der *Laming*schen Masse verwenden, sondern das rohe Gas behufs Abscheidung des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch gefüllte Behälter passieren lassen, in denen gemäss der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(SH)_2 + 2H_2O$$

Calciumoxydhydrat (Kalkmilch)	Schwefelwasserstoff	Calciumsulfhydrat	Wasser

von dem Kalkhydrat das Schwefelwasserstoffgas zurückgehalten wird, indem Calciumsulfhydrat entsteht.

Die als Gaskalk in den Handel kommende Masse enthält Cyancalcium und unverändertes Kalkhydrat, hauptsächlich aber Calciumsulfhydrat. Der Gehalt an letzterem ermöglicht die Anwendung desselben in der Gerberei zum Enthaaren der tierischen Häute.

Mit gleichem Erfolg lässt sich auch diejenige breiige Masse verwenden, welche entsteht, wenn durch Kalkbrei Schwefelwasserstoff solange geleitet wird, bis derselbe blaugraue Farbe angenommen hat.

---

[1]) Siehe Erkl. 892.
[2]) „ „ 893.
[3]) „ die Erkl. 894, 895 und 896.

Erkl. 896. Das von den Orientalen unter dem Namen „Rhusma" vielfach gebrauchte Mittel, welches zur Entfernung des Kopf- und Barthaars dient, besteht aus einer salbenartigen Mischung von 1 Teil Schwefelarsen und 2—3 Teilen gelöschtem Kalk. Dasselbe wurde lange Zeit auch in der Gerberei benutzt, findet aber hier jetzt nur noch selten, höchstens zum Enthaaren sehr dünner, zarter tierischer Häute Anwendung. Im übrigen ist es vollständig durch das Calciumsulfhydrat verdrängt.

---

81). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Schwefel und Sauerstoff.

Frage 215. Was ist über die wichtigeren schwefelsauren Calciumsalze zu bemerken?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden schwefelsauren Calciumsalze:

a). $CaSO_3$ = schwefligsaures Calcium,

b). $CaSO_4$ = schwefelsaures Calcium,

c). CaS_2O_3 = unterschwefligsaures Calcium.

1). Das **schwefligsaure Calcium** oder Calciumsulfit = $CaSO_3$ wird unter anderem gewonnen:

a). beim Durchleiten von Schwefeldioxyd durch Wasser, in welchem feingepulvertes Calciumkarbonat suspendiert ist. Unter Kohlendioxydentwickelung bildet es sich hierbei gemäss der Gleichung:

$$CaCO_3 + SO_2 = CaSO_3 + CO_2$$

Kohlensaures Calcium, Schwefeldioxyd, Schwefligsaures Calcium, Kohlendioxyd

b). durch Ueberleiten von Schwefeldioxydgas über gelöschten Kalk[1]), welcher 1 Molekul Wasser enthält:

$$[Ca(OH)_2 + H_2O] + SO_2 = CaSO_3 + 2H_2O$$

Calciumhydroxyd, Wasser, Schwefeldioxyd, Schwefligsaures Calcium, Wasser

c). beim Vermischen wässeriger Lösungen von Chlorcalcium und schwefligsaurem Natrium[2]) im Sinne der Gleichung:

Erkl. 897. Lässt man Schwefeldioxydgas auf reines, also wasserfreies, Kalkhydrat einwirken oder leitet man getrocknetes Schwefeldioxyd über gebrannten Kalk, welcher auf etwa 400° erhitzt ist, so entsteht ein basisches Salz von der Zusammensetzung: $Ca_6S_5O_{16}$, dessen Bildung im Sinne der Gleichungen:

$$6Ca(OH)_2 + 5SO_2 = Ca_6S_5O_{16} + 6H_2O$$

Calciumoxydhydrat, Schwefeldioxyd, Basisches Calciumsulfit, Wasser

$$6CaO + 5SO_2 = Ca_6S_5O_{16}$$

Calciumoxyd, Schwefeldioxyd, Basisches Calciumsulfit

erfolgt.

Erkl. 898. Beim Vermischen wässeriger Lösungen von Chlorcalcium und Natriumsulfit scheidet sich das entstandene schwefligsaure Calcium infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort aus.

Erkl. 899. Mit 2 Molekulen Wasser kristallisiert das Calciumsulfit in sechsseitigen Prismen.

Erkl. 900. Durch Eindampfen der Lösung von schwefligsaurem Calcium in Schwefligsäure lässt sich das saure Calciumsulfit = $CaH_2(SO_3)_2$ nicht in fester Form gewinnen; selbst bei vorsichtigem Verdunstenlassen solcher Lösungen über Schwefelsäure im Vakuum scheidet sich

---

[1]) Siehe Erkl. 897.
[2]) „ „ 898.

unter Freiwerden von Schwefeldioxyd das neutrale wasserhaltige Salz = $CaSO_3 + 2H_2O$ aus. Demnach scheint das saure schwefligsaure Calcium nur in Lösung existenzfähig zu sein.

Erkl. 901. Das schwefelsaure Calcium findet sich in der Natur sowohl wasserhaltig als wasserfrei. In ersterer Form bildet es den monoklin kristallisierenden, durch charakteristische Zwillingsbildung ausgezeichneten eigentlichen Gips oder Gipsspat von der Formel: $CaSO_4 + 2H_2O$ und dem spezifischen Gewicht 2,33, ferner den kristallinischen Gips, den faserig-kristallinischen Fasergips, den körnig-kristallinischen Alabaster (weiss) und Gipsstein (grau). Dahin gehört auch das sog. Marienglas, welches durch seine ausserordentlich grosse Spaltbarkeit nach einer Richtung charakterisiert ist. Das wasserfreie Calciumsulfat ($CaSO_4$) führt die mineralogische Bezeichnung: Anhydrit. Es kommt gleichfalls — aber rhombisch — kristallisiert vor, besitzt das spezifische Gewicht 2,96 und findet sich auch in körnigen und faserigen Varietäten.

Gips und Anhydrit werden meistens zusammen angetroffen und fast stets in Gemeinschaft mit Kochsalz.

Erkl. 902. 1 Teil Gips löst sich bei mittlerer Temperatur etwa in 400 Teilen Wasser; leichter ist derselbe in Salmiak- und anderen Ammonsalzlösungen, sowie besonders in Natriumthiosulfatlösungen löslich. Auch in verdünnten Säuren ist seine Löslichkeit eine etwas grössere. Infolge dieser Löslichkeit bei Gegenwart gewisser Salze oder Säuren findet sich der Gips im Wasser und bedingt (zusammen mit Calciumkarbonat) die sog. Härte desselben.

Erkl. 903. Wird pulverisierter Gips in einer eisernen Schale erhitzt, so kommt das Pulver in eine wellenförmige Bewegung (es „kocht"), in derselben Weise, wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist. Gleichzeitig entweichen die 2 Molekule Kristallwasser.

Erkl. 904. Für die Darstellung des gebrannten Gipses ist es von grosser Wichtigkeit, ein zu hohes Erhitzen zu vermeiden, da ersterer nach dem Anrühren mit Wasser umso leichter erstarrt, je niedriger die Temperatur beim Entwässern war. Zum Brennen des Gipses dienen Oefen, welche den Kalköfen [1]) ähnlich konstruiert sind. Das gebrannte Produkt (der „gebrannte Gips") kommt nach dem Pulverisieren direkt in den Handel und findet hauptsächlich zur Bereitung von Kunstgegenständen, von Formen in der Porzellanindustrie, von Gipsfussböden (sog. Gipsestrich) u. s. w. Anwendung.

[1]) Siehe Fig. 11.

$$CaCl_2 + Na_2SO_3 = CaSO_3 + 2NaCl$$

Calcium-chlorid	Schwefligsaures Natrium	Schwefligsaures Calcium	Chlornatrium

Dasselbe bildet eine kristallinische [1]), weisse, wasserhaltige Masse, welche sich in Wasser sehr schwer löst. Von wässeriger Schwefligsäure wird es leicht gelöst, indem sich gemäss der Gleichung:

$$CaSO_3 + H_2SO_3 = CaH_2(SO_3)_2$$

Schwefligsaures Calcium	Schweflige Säure	Saures schwefligsaures Calcium

wahrscheinlich ein saures Salz [2]) bildet, welches, wie die meisten sauren Salze, in Wasser leicht löslich ist. Beim Erhitzen verliert es erst gegen 150° das Wasser, bei höherer Temperatur verwandelt es sich in ein Gemisch von Calciummonosulfid und Calciumsulfat entsprechend der Gleichung:

$$4CaSO_3 = CaS + 3CaSO_4$$

Schwefligsaures Calcium	Calcium-monosulfid	Schwefelsaures Calcium

Technische Verwendung finden vielfach wässerige Auflösungen von schwefligsaurem Calcium in Schwefligsäure in der Bierbrauerei zum Konservieren des Bieres und in der Papierfabrikation zur Reindarstellung von sog. Holzzellstoff, der ein wichtiges Papiersurrogat bildet.

2). Das **schwefelsaure Calcium** oder Calciumsulfat = $CaSO_4$, welches wasserhaltig als Gips und wasserfrei als Anhydrit in grossen Mengen natürlich [3]) vorkommt, bildet [4]) sich allgemein auf Zusatz von Schwefelsäure zu den nicht allzu verdünnten Calciumsalzlösungen gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl$$

Chlorcalcium	Schwefelsäure	Schwefelsaures Calcium	Chlorwasserstoffsäure

Hierbei scheidet es sich als wasserhaltiges, fein kristallinisches Pulver von der Zusammensetzung: $CaSO_4 + 2H_2O$

[1]) Siehe Erkl. 899.
[2]) „ „ 900.
[3]) „ „ 901.
[4]) „ „ 831.

Bei höherer Temperatur entwässerter und infolgedessen teilweise zusammengesinterter Gips zeigt die Eigenschaft, nach dem Anrühren mit Wasser weit langsamer zu erhärten. Solcher Gips, der nach älterer Anschauung die Fähigkeit des Erhärtens überhaupt verloren haben sollte und daher „totgebrannter Gips" bezeichnet wurde, liefert, freilich erst nach tage- oder gar wochenlangem Stehen, ein alabasterartiges Erhärtungsprodukt von grösserer Schwere und Dichte als bei niederer Temperatur gebrannter Gips.

Erkl. 905. Wie aus Folgendem ersichtlich, wird die Reduktion des Calciumsulfats zu Monosulfid bei Gegenwart von organischen Substanzen verhältnismässig leicht veranlasst. Verschiedene Mineralwasser enthalten Spuren von Gips; beim längeren Lagern derselben in Flaschen tritt häufig in den letzteren deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, dessen Entstehen nur darauf zurückzuführen ist, dass durch Staubteilchen oder sonstige organische Verunreinigungen der Gips in genannter Weise zu Schwefelcalcium reduziert worden ist, welches von dem Kohlendioxyd des Mineralwassers unter Schwefelwasserstoffentwickelung in kohlensauren Kalk übergeführt wurde, wie es der Gleichung entspricht:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Calcium-monosulfid	Kohlen-dioxyd	Wasser	Kohlensaures Calcium	Schwefelwasserstoff

Erkl. 906. In neuester Zeit wird der Gips in grossen Mengen zur Bereitung des sogen. Stucks benutzt, welcher aus gebranntem Gips durch Anrühren mit Leimlösung (meist unter Zusatz färbender Substanzen) erhalten wird. Eine solche Masse erstarrt langsam, liefert aber ein äusserst hartes Erstarrungsprodukt. Ausser durch Leimlösung (beim Stuck) lässt sich das Erhärten des gebrannten Gipses auch durch Boraxlösung verzögern, während wieder andere Substanzen, wie Kaliumsulfat (nicht Natriumsulfat) das Festwerden des Gipses beschleunigen.

Erkl. 907. Unter Marmorcement versteht man ein Produkt, welches in folgender Weise hergestellt wird:

Gebrannter Gips wird in Stücken mit Alaunlösung getränkt und nach dem Trocknen an der Luft bei geringer Glühhitze nochmals gebrannt. Die so entstandene Masse liefert nach dem Pulverisieren und Anrühren mit Boraxlösung den Marmorcement, ein äusserst wertvolles Stuckmaterial, welches hart und durchscheinend wie Marmor ist.

Erkl. 908. Die Wirkung des Gipses als Düngemittel beruht nach *Spatzier* hauptsächlich darauf, dass durch denselben Ammonkarbonat, welches bei den im Boden fortgesetzt stattfindenden Verwesungsprozessen sich bildet und infolge seiner Flüchtigkeit in die Luft entaus. Es ist in Wasser ziemlich schwer [1]), in absolutem Alkohol gar nicht löslich. Beim Erhitzen [2]) [gegen 110°] geht es in wasserfreies Salz, den sogen. gebrannten Gips [3]), über, dessen ausgedehnte Verwendung darauf beruht, dass er in pulverisierter Form mit Wasser gemengt einen Brei liefert, welcher innerhalb kurzer Zeit zu einer festen Masse erhärtet. In der Rotglut schmilzt der wasserfreie Gips unzersetzt und erstarrt alsdann beim Erkalten in der kristallinischen Form des Anhydrits. Von wässerigen Lösungen der kohlensauren Alkalien wird der Gips schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt und zwar gemäss der Gleichung:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Calcium	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Calcium	Schwefelsaures Natrium

in kohlensaures Calcium verwandelt, neben welchem das Sulfat des betreffenden Alkalis entsteht.

Beim Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen geht er in Calciummonosulfid [4]) über:

$$CaSO_4 + 4\,C = CaS + 4\,CO$$

Schwefelsaures Calcium	Kohlenstoff (Kohle)	Calcium-monosulfid	Kohlen-monoxyd

Das Calciumsulfat, als welches fast ausschliesslich der natürliche Gips benutzt wird, dient zur Herstellung der verschiedenartigsten Kunstgegenstände, zur Bereitung der Gipsfussboden, von Stuck [5]), Marmorcement [6]) u. s. w. Eine wichtige Anwendung findet derselbe ferner in der Landwirtschaft als Düngemittel [7]), sowie in der Papierfabrikation als Zusatzfarbe.

3). Das **unterschwefligsaure Calcium** oder Calciumthiosulfat $= CaS_2O_3$ bildet

[1]) Siehe Erkl. 902.
[2]) „ „ 903.
[3]) „ „ 904.
[4]) „ „ 905.
[5]) „ „ 906.
[6]) „ „ 907.
[7]) „ „ 908.

weichen würde, in nichtflüchtiges Ammonsulfat verwandelt wird. Auf diese Weise bleibt der Stickstoff im Boden und kann zum Wachstum der Pflanzen beitragen.

Aus dem gleichen Grunde werden auch Düngerhaufen zweckmässig mit Gips bedeckt und in Pferdeställen Gips auf den Boden gestreut, um ebenfalls hier ein Entweichen des kohlensauren Ammons möglichst zu verhindern.

Die Umsetzung, welche das kohlensaure Ammon in Berührung mit Gips erleidet, entspricht folgender Gleichung:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Calcium-sulfat (Gips) · Kohlensaures Ammonium · Kohlensaures Calcium · Schwefelsaures Ammonium

Erkl. 909. Der beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung von Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat ausfallende Schwefel wird abfiltriert und von neuem benutzt. Die filtrierte Lösung liefert beim Eindampfen, das wegen der leichten Oxydierbarkeit des Calciumthiosulfats unterhalb 60° stattfinden muss, kristallisiertes unterschwefligsaures Calcium.

Erkl. 910. Auch bei der Nutzbarmachung der Sodarückstände nach dem *Mond*schen Verfahren[1]) bildet sich durch Oxydation des in ersteren enthaltenen Calciumsulfids Calciumthiosulfat.

Erkl. 911. Das Calciumthiosulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur bereits in der gleichen Menge Wasser.

Erkl. 912. Dithionsaures oder unterschwefelsaures Calcium $= CaS_2O_6$ kristallisiert mit 4 Molekulen Wasser in luftbeständigen Kristallen. Es wird in analoger Weise wie das Baryumsalz erhalten, findet aber keinerlei praktische Verwendung.

Tri- und tetrathionsaures Calcium sind überhaupt noch nicht dargestellt worden.

[1]) Siehe Erkl. 868.

sich, wenn man Kalkmilch mit Schwefel kocht und in diese nach der Gleichung:

$$3\,Ca(OH)_2 + 12\,S = 2\,CaS_5 + CaS_2O_3 + 3\,H_2O$$

Calcium-oxydhydrat (Kalkmilch) · Schwefel · Calcium-pentasulfid · Calcium-thiosulfat · Wasser

Calciumpolysulfid und unterschwefligsaures Calcium enthaltende Lösung bis zur Sättigung Schwefeldioxyd[1]) einleitet, wodurch auch das Pentasulfid gemäss der Gleichung:

$$2\,CaS_5 + 3\,SO_2 = 2\,CaS_2O_3 + 9\,S$$

Calcium-pentasulfid · Schwefel-dioxyd · Unterschwefligsaures Calcium · Schwefel

in Calciumthiosulfat[2]) unter Abscheidung von Schwefel verwandelt wird.

Dasselbe kristallisiert mit 6 Molekulen Wasser in triklinen sechsseitigen Säulen. In Wasser ist es sehr leicht löslich[3]). Schon beim schwachen Erwärmen (60°) wird es zersetzt, indem es unter Schwefelabscheidung im Sinne der Gleichung:

$$2\,CaS_2O_3 + O_2 = 2\,CaSO_4 + S_2$$

Calcium-thiosulfat · Sauerstoff (aus Luft) · Calcium-sulfat · Schwefel

in schwefelsaures Salz übergeht[4]).

Es dient hauptsächlich zur Darstellung des als Wasser- und Oelfarbe verwandten Antimonzinnobers, eines Gemenges von Antimonoxyd und Schwefelantimon $= Sb_2O_3 + 2\,Sb_2S_3$.

[1]) Siehe Erkl. 909.
[2]) „ „ 910.
[3]) „ „ 911.
[4]) „ „ 912.

82). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Calciumsalze.

Frage 216. Was ist über die Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der wichtigeren phosphorsauren Calciumsalze bemerkenswert?

Antwort. Folgende Calciumphosphate sind von besonderer Wichtigkeit:

Erkl. 913. Phosphorsaures Calcium kommt mehr oder weniger rein in der Natur sehr verbreitet vor. In Verbindung mit Fluor- oder Chlorcalcium bildet es den Apatit = $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2Fl(PO_4)$ resp. $Ca_2Cl(PO_4)$, welcher ursprünglich in den ältesten Erdschichten zur Ablagerung gekommen, infolge von Verwitterungsprozessen aber auch in die jüngeren Schichten, selbst in die Ackerkrume, gelangt ist. Mit Calciumkarbonat und Thon gemengt findet es sich in grossen Massen als sog. Phosphorit hauptsächlich in der spanischen Provinz Estremadura, in Deutschland im Lahnthal, bei Amberg in Bayern (hier als sog. Osteolith), ferner in gewissen Eisenerzlagern, z. B. bei Ilsede im Harz. Der aus den Exkrementen vorweltlicher Tiere bestehende Guano von Peru und den Chinchainseln enthält im Mittel 25 % phosphorsaures Calcium und der ihm ähnliche Sombrerit von den westindischen Inseln sogar 65 % desselben.

Das phosphorsaure Calcium bildet ferner einen wichtigen Bestandteil der meisten tierischen Organismen. Sowohl in den festen Teilen derselben (Knochen, Zähnen), als in den weichen (Fleisch) und den flüssigen (Blut) findet es sich. Nach genaueren Bestimmungen enthalten z. B. die tierischen Knochen ungefähr 60 %, das sog. Zahnbein 70 % und der Zahnschmelz sogar 90 % Calciumphosphat. Knochenasche, sog. Knochenerde, ist fast reines phosphorsaures Calcium, die Asche der Milch enthält 50 %, die des Eigelbes 20 %, die des Eiweisses und Blutes ungefähr 3 % desselben. Auch in den meisten Pflanzen kommt es vor; die Asche derselben besteht aus einem wechselnden Gemenge von hauptsächlich Calciumphosphat, Magnesium- und Alkaliphosphat neben Calciumkarbonat. Die Pflanzen entnehmen die Phosphorsäure dem Boden, welcher durch die Einwirkung gewisser Salze und Säuren stets Calciumphosphat in mehr oder weniger gelöster Form enthält, und durch die Pflanzen gelangt das phosphorsaure Calcium in den tierischen Körper, welcher es seinerseits zum Aufbau der Knochen u. s. w. verwendet.

Erkl. 914. Selbstverständlich werden der Ackerkrume durch die Kulturgewächse grosse Mengen von Phosphorsäure entzogen, für deren Ersatz der praktische Landwirt durch künstliche Düngung sorgen muss. Dazu sind nun an erster Stelle die natürlich vorkommenden Lager von Phosphorit, Sombrerit, der Guano, die durch Brennen der Knochen erhaltene calciumphosphatreiche Knochenasche geeignet. Alle diese Substanzen enthalten aber tertiäres Calciumorthophosphat, welches von den Pflanzen nur langsam, erst unter Mitwirkung bestimmter Salze und Säuren, aufgenommen werden kann. Die genannten Materialien werden daher jetzt fast immer, bevor sie zum Düngen der Felder verwandt werden, mit Säuren behandelt und, indem dabei das neutrale Calciumorthophosphat

a). $Ca_3(PO_4)_2$ = neutrales
b). $CaHPO_4$ = einfachsaures
c). $CaH_4(PO_4)_2$ = zweifachsaures
} orthophosphorsaures Calcium,

d). $Ca(H_2PO_2)_2$ = unterphosphorigsaures Calcium.

1). Das **neutrale orthophosphorsaure Calcium** oder tertiäre Calciumorthophosphat[1]) = $Ca_3(PO_4)_2$ bildet sich

a). durch Wechselzersetzung zwischen wässerigen Lösungen von tertiärem Natriumorthophosphat und Chlorcalcium gemäss der Gleichung:

$$2Na_3PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl$$

$2Na_3PO_4$	$3CaCl_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	$6NaCl$
Tertiäres Natrium-orthophosphat	Chlorcalcium	Neutrales Calcium-orthophosphat	Chlornatrium

b). auf Zusatz von Chlorcalcium und Salmiakgeist zu einer Lösung von gewöhnlichem sog. Dinatriumphosphat entsprechend der Gleichung:

$$3CaCl_2 + 2(NH_3 + H_2O) + 2Na_2HPO_4 =$$

$3CaCl_2$	$2(NH_3+H_2O)$	$2Na_2HPO_4$
Chlorcalcium	Salmiakgeist	Dinatriumphosphat

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

$Ca_3(PO_4)_2$	$4NaCl$	$2NH_4Cl$	$2H_2O$
Neutrales Calcium-orthophosphat	Chlornatrium	Chlorammonium	Wasser

Dasselbe scheidet sich zunächst als gelatinöse Masse aus und bildet nach dem Trocknen ein weisses, dichtes Pulver mit wechselndem Wassergehalt. In Wasser ist es schwer löslich, leichter bei Gegenwart gewisser Salze (z. B. Kochsalz, Salmiak) und in Eiweisslösungen. Von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst unter Bildung von sauren Salzen, wobei nach der Menge der betreffenden Säure einfach- oder zweifachsaures Salz gebildet wird:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2HCl = 2CaHPO_4 + CaCl_2$$

$Ca_3(PO_4)_2$	$2HCl$	$2CaHPO_4$	$CaCl_2$
Neutrales Calcium-orthophosphat	Chlorwasserstoffsäure	Einfachsaures Calciumorthophosphat	Chlorcalcium

[1]) Siehe Erkl. 913.

in saures Salz übergeführt wird, löslich gemacht („aufgeschlossen").

Ein sehr wichtiges und für die Landwirtschaft äusserst wertvolles Rohprodukt zur Erzeugung von Phosphatdünger ist ferner die sog. Thomasschlacke, welche bei der Verarbeitung von phosphorhaltigen Eisenerzen nach dem *Thomas-Gilchrist*schen Verfahren gewonnen wird. Bei diesem sog. basischen Prozesse wird das phosphorhaltige Roheisen in Birnen geschmolzen, deren Innenwände mit Kalk (oder Magnesia) unter Zusatz von Thon und Kieselsäure ausgefüttert sind Mit dem Kohlenstoff des Eisens, welcher zu Kohlendioxyd verbrennt, wird gleichzeitig der Phosphor oxydiert zu Phosphorpentoxyd, welches sich mit den Basen (Kalk bezw. Magnesia) zu Calcium- resp. Magnesiumphosphat vereinigt. Auf diese Weise geht die gesamte Phosphormenge des Roheisens als Calcium- oder Magnesiumphosphat in die Schlacke über, welche ungefähr 20 % Phosphorpentoxyd als Calcium- oder Magnesiumorthophosphat enthält und nach dem Mahlen als „Thomasschlacke" in den Handel kommt. Diese kann nach dem Aufschliessen (vergl. oben) direkt zum Düngen verwendet werden.

Erkl. 915. Das einfachsaure orthophosphorsaure, mit 2 Molekulen Wasser in monoklinen Prismen kristallisierende Calciumorthophosphat findet sich häufiger im Guano.

Erkl. 916. In gleicher Weise, wie von verdünnten Säuren, wird das Dicalciumphosphat auch von gewissen Salzen (namentlich Salmiak) gelöst, durch welche es ebenfalls in lösliches zweifachsaures Salz verwandelt wird:

$$2CaHPO_4 + 2NH_4Cl = CaH_4(PO_4)_2 + CaCl_2 + 2NH_3$$

Einfachsaures Calciumorthophosphat — Chlorammonium (Salmiak) — Zweifachsaures Calciumorthophosphat — Calciumchlorid — Ammoniak.

Erkl. 917. Das zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium $= CaH_4(PO_4)_2$ bildet sich auch beim Auflösen des neutralen und einfachsauren Salzes in Phosphorsäure entsprechend den Gleichungen:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3CaH_4(PO_4)_2$$

Neutrales Calciumorthophosphat — Orthophosphorsäure — Zweifachsaures Calciumorthophosphat

$$CaHPO_4 + H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2$$

Einfachsaures Calciumorthophosphat — Orthophosphorsäure — Zweifachsaures Calciumorthophosphat

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaCl_2$$

Neutrales Calciumorthophosphat — Chlorwasserstoffsäure — Zweifachsaures Calciumorthophosphat — Chlorcalcium

Die gleiche Zersetzung wird sogar durch Kohlendioxyd hervorgerufen, indem Calciumkarbonat, welches in dem überschüssigen Kohlendioxyd sich auflöst, und einfachsaures bezw. zweifachsaures Calciumorthophosphat entstehen.

Erst bei sehr starkem Glühen schmilzt es und zwar zu einer porzellanähnlichen weissen Masse.

Das phosphorsaure Calcium findet sich in der Natur sehr verbreitet; ausserdem kommt es in allen tierischen[1]) und pflanzlichen Organismen[2]) vor.

Verwendung finden hauptsächlich das natürliche Produkt und die beim Glühen der Knochen entstehende Knochenasche, welche fast reines neutrales Calciumorthophosphat darstellt. Sie dienen zum Düngen der Felder[3]) und zur Darstellung von Phosphor[4]).

2). Das **einfachsaure** oder primäre orthophosphorsaure **Calcium**[5]) $= CaHPO_4$ entsteht, wenn Lösungen von Chlorcalcium und Dinatriumphosphat vermischt werden, gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaCl$$

Chlorcalcium — Dinatriumphosphat — Einfachsaures orthophosphorsaures Calcium — Chlornatrium

Dasselbe scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur als amorpher, wasserhaltiger Niederschlag von der Zusammensetzung: $CaHPO_4 + 2H_2O$ aus. In Wasser ist es nur wenig löslich, zerfällt aber beim Kochen mit Wasser im Sinne der Gleichung:

$$4CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Calcium — Neutrales orthophosphorsaures Calcium — Zweifachsaures orthophosphorsaures Calcium

[1]) Siehe Erkl. 913.
[2]) „ „ 914.
[3]) „ „ 914.
[4]) „ Antw. auf Frage 665 Bd. I.
[5]) „ Erkl. 915.

Mit Gips gemengt wird das zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium bei der Zersetzung von Knochenasche durch verdünnte Schwefelsäure, bei der technischen Phosphorgewinnung, ferner bei der Aufschliessung der Phosphorite und anderer Phosphate erhalten. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Neutrales Calcium-orthophosphat; Schwefelsäure; Zweifachsaures Calciumorthophosphat; Calciumsulfat (Gips)

in neutrales und zweifachsaures Salz. Von verdünnten Säuren[1]), selbst organischen, wird es gelöst, d. h. in leichter lösliches zweifachsaures Salz verwandelt; bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure findet gemäss der Gleichung:

$$2CaHPO_4 + 2HCl = CaH_4(PO_4)_2 + CaCl_2$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Calcium; Chlorwasserstoffsäure; Zweifachsaures orthophosphorsaures Calcium; Calciumchlorid

Bildung von zweifachsaurem Salz und Chlorcalcium statt, welche beide in Wasser löslich sind. Beim Glühen verwandelt es sich entsprechend der Gleichung:

$$2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Calcium; Pyrophosphorsaures Calcium; Wasser

in Calciumpyrophosphat.

Erkl. 918. Von den übrigen phosphorsauren Calciumsalzen seien kurz die folgenden erwähnt:

1). Das pyrophosphorsaure Calcium oder Calciumpyrophosphat $= Ca_2P_2O_7$ entsteht auf Zusatz von Chlorcalciumlösung zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2CaCl_2 + Na_4P_2O_7 = Ca_2P_2O_7 + 4NaCl$$

Chlorcalcium; Natriumpyrophosphat; Calciumpyrophosphat; Chlornatrium

und fällt als weisser, wasserhaltiger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung: $Ca_2P_4O_7 + 4H_2O$ besitzt. Selbst nach dem Erwärmen auf 110° enthält das Salz noch 1 Molekul Wasser. In Wasser ist dasselbe unlöslich, von verdünnten Säuren wird es dagegen leicht gelöst.

2). Das phosphorigsaure Calcium oder Calciumphosphit $= CaHPO_3$ entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösungen von phosphorigsaurem Ammonium und Chlorcalcium gemäss der Gleichung:

$$(NH_4)_2HPO_3 + CaCl_2 = CaHPO_3 + 2NH_4Cl$$

Phosphorigsaures Ammonium; Chlorcalcium; Phosphorigsaures Calcium; Ammoniumchlorid (Salmiak)

Dasselbe fällt als weisse, wasserhaltige Kruste aus und besitzt folgende Zusammensetzung: $CaHPO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

3). Das metaphosphorsaure Calcium oder Calciummetaphosphat $= Ca(PO_3)_2$, durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorcalcium und metaphosphorsaurem Natrium gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 + 2NaPO_3 = Ca(PO_3)_2 + 2NaCl$$

Chlorcalcium; Natriummetaphosphat; Calciummetaphosphat; Chlornatrium

erhalten, bildet ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

4). Das unterphosphorsaure Calcium $= CaPO_3$ scheidet sich als amorpher, wasserhaltiger Niederschlag aus, wenn eine wässerige Chlorcalciumlösung mit einer Auflösung von unterphosphorsaurem Natrium vermischt wird:

3). Das **zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium**[2]) $= CaH_4(PO_4)_2$ bildet sich beim Auflösen des neutralen oder einfachsauren Salzes in verdünnten Säuren (auch Phosphorsäure) gemäss den Gleichungen:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HNO_3 = CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(NO_3)_2$$

Neutrales Calciumorthophosphat; Salpetersäure; Zweifachsaures Calciumorthophosphat; Calciumnitrat

$$2CaHPO_4 + 2HNO_3 = CaH_4(PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2$$

Einfachsaures Calciumorthophosphat; Salpetersäure; Zweifachsaures Calciumorthophosphat; Calciumnitrat

Es scheidet sich beim Eindampfen der so entstehenden Lösungen in weissen, zerfliesslichen, rhombischen Blättchen von der Zusammensetzung: $CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$ aus. Es ist in Wasser leicht löslich; während es aber beim Behandeln mit viel Wasser sich unzersetzt auflöst, zerfällt es in Berührung mit wenig Wasser

[1]) Siehe Erkl. 916.
[2]) „ die Erkl. 917 und 918.

$$CaCl_2 + Na_2PO_3 = CaPO_3 + 2NaCl$$

Chlorcalcium, Unterphosphorsaures Natrium, Unterphosphorsaures Calcium, Chlornatrium

Es bildet eine anfangs gelatinöse, nach längerem Stehen pulverförmige Masse von der Zusammensetzung: $CaPO_3 + H_2O$ und ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich.

Erkl. 919. Aus der beim Eintragen des Phosphors in kochende Kalkmilch erhaltenen Lösung wird zunächst das gelöste Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt, das entstandene Calciumkarbonat durch Filtrieren beseitigt und darauf die Flüssigkeit eingedampft. Bei einer gewissen Konzentration scheidet sich alsdann das unterphosphorigsaure Calcium in wasserfreien monoklinen Säulen aus.

Erkl. 920. Die Zersetzung des unterphosphorigsauren Calciums beim Glühen nimmt nach *Rammelsberg* folgenden Verlauf:

$$7Ca(H_2PO_2)_2 = 3Ca_2P_2O_7 + Ca(PO_3)_2 + 6PH_3 + H_2O + 4H_2$$

Unterphosphorigsaures Calcium, Calciumpyrophosphat, Calciummetaphosphat, Phosphorwasserstoff, Wasser, Wasserstoff

in einfachsaures Salz, indem dabei gemäss der Gleichung:

$$CaH_4(PO_4)_2 + H_2O = CaHPO_4 + \underbrace{H_3PO_4 + H_2O}$$

Zweifachsaures Calciumorthophosphat, Wasser, Einfachsaures Calciumorthophosphat, Orthophosphorsäure in wässeriger Lösung

die Hälfte der Phosphorsäure des zweifachsauren Salzes vom Wasser gelöst wird. Beim Kochen mit Wasser findet die gleiche Zersetzung statt. Durch Glühen wird es in metaphosphorsaures Salz verwandelt:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

Zweifachsaures Calciumorthophosphat, Calciummetaphosphat, Wasser

4). Das **unterphosphorigsaure Calcium** oder Calciumhypophosphit = $Ca(H_2PO_2)_2$ entsteht, wenn in kochende Kalkmilch [1]) bis zum Aufhören der Phosphorwasserstoffentwickelung Phosphor eingetragen wird. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$8P + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$$

Phosphor, Calciumoxydhydrat (Kalkmilch), Wasser, Unterphosphorigsaures Calcium, Phosphorwasserstoff

Es kristallisiert wasserfrei in monoklinen Säulen, ist in Wasser leicht löslich, dagegen in Alkohol unlöslich. Da es sehr beständig ist, kann es, ohne verändert zu werden, bis 300° erwärmt werden. Beim Glühen wird es total zersetzt [2]).

Dasselbe wird in der Medizin vielfach verwendet und dient in den Laboratorien, gleich dem entsprechenden Baryumsalz, zur Darstellung der unterphosphorigsauren Alkalisalze.

[1]) Siehe Erkl. 919.
[2]) „ „ 920.

83). Ueber die Calciumsalze der Arsen- und Arsenigsäure.

Frage 217. Was ist über Darstellung und Eigenschaften der arsen- und arsenigsauren Calciumsalze zu bemerken?

Antwort. Genauer bekannt sind nur die drei Salze der Orthoarsensäure[1]):

a). $Ca_3(AsO_4)_2$ = neutrales
b). $CaHAsO_4$ = einfachsaures
c). $CaH_4(AsO_4)_2$ = zweifachsaures
} ortho-arsen-saures Calcium.

1). Das **neutrale orthoarsensaure Calcium** oder Calciumorthoarsenat = $Ca_3(AsO_4)_2$ entsteht auf Zusatz von wässeriger Arsensäurelösung zu überschüssigem Kalkwasser gemäss der Gleichung:

$$3\,Ca(OH)_2 + 2\,H_3AsO_4 = Ca_3(AsO_4)_2 + 6\,H_2O$$

Calcium-hydroxyd (Kalkmilch) — Orthoarsensäure — Neutrales orthoarsensaures Calcium — Wasser

und scheidet sich als weisses, in Wasser schwer und in Säuren leicht löslicher Niederschlag aus.

2). Das **einfachsaure orthoarsensaure Calcium**[2]) = $CaHAsO_4$ lässt sich am einfachsten durch doppelte Umsetzung zwischen einfachsaurem arsensaurem Natrium und Chlorcalcium in wässeriger Lösung erhalten:

$$Na_2HAsO_4 + CaCl_2 = CaHAsO_4 + 2\,NaCl$$

Einfachsaures orthoarsensaures Natrium — Chlorcalcium — Einfachsaures orthoarsensaures Calcium — Chlornatrium

Es bildet eine kristallinische Masse mit wechselndem Wassergehalt (3 oder 2 Molekulen) und ist ziemlich unbeständig, indem es bereits durch viel Wasser[3]) in neutrales und zweifachsaures Salz zerlegt wird.

3). Das **zweifachsaure orthoarsensaure Calcium** = $CaH_4(AsO_4)_2$, welches, wie

[1]) Siehe Erkl. 921.
[2]) „ „ 922.
[3]) „ „ 923.

Erkl. 921. Calciumsalze der hypothetischen Arsenigsäure, der sogen. Metaarsenigsäure = $HAsO_2$, von einfacher Zusammensetzung sind nicht bekannt. Beim Vermischen der metaarsenigsauren Alkalisalze mit Chlorcalcium in wässeriger Lösung entstehen Salze von sehr komplizierter und wechselnder Zusammensetzung.

Erkl. 922. Natürlich kommt das einfachsaure Calciumarsenat als Pharmakolith = $2\,CaHAsO_4 + 5\,H_2O$ und Haidingerit = $CaHAsO_4 + H_2O$ vor.

Erkl. 923. Die Umsetzung, welche das einfachsaure orthoarsensaure Calcium in Berührung mit viel Wasser erleidet, ist der des entsprechenden Baryumsalzes[1]) analog und verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$4\,CaHAsO_4 = Ca_3(AsO_4)_2 + CaH_4(AsO_4)_2$$

Einfachsaures Calciumorthoarsenat — Neutrales Calciumorthoarsenat — Zweifachsaures Calciumorthoarsenat

Erkl. 924. Von den antimonsauren Salzen ist nur das metaantimonsaure Calcium = $Ca(SbO_3)_2$ dargestellt. Dasselbe entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösungen von metaantimonsaurem Kalium und Chlorcalcium nach folgender Gleichung:

$$2\,KSbO_3 + CaCl_2 = Ca(SbO_3)_2 + 2\,KCl$$

Metaantimonsaures Kalium — Chlorcalcium — Metaantimonsaures Calcium — Kaliumchlorid

Wenn die Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, so ist der Niederschlag wasserfrei und anfänglich flockig, wird aber nach einigem Stehen kristallinisch. Aus siedenden Lösungen fällt es als wasserhaltige, flockige Masse von der Zusammensetzung: $Ca(SbO_3)_2 + 5\,H_2O$ aus, ohne kristallinisch zu werden.

Erkl. 925. Von den borsauren Salzen ist nur das metaborsaure Calcium = $Ba(BO_2)_2$ eingehender untersucht, welches durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorcalcium und neutralem metaborsaurem Natrium gemäss der Gleichung:

$$CaCl_2 + 2\,NaBO_2 = Ca(BO_2)_2 + 2\,NaCl$$

Chlorcalcium — Metaborsaures Natrium — Metaborsaures Calcium — Chlorcalcium

gewonnen wird. Es besitzt die Zusammensetzung: $Ca(BO_2)_2 + 2\,H_2O$ und wird bei

[1]) Siehe Erkl. 785.

starkem Erhitzen (oberhalb 300°) wasserfrei. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren und Ammonsalzlösung leicht löslich.

Tetra- oder pyroborsaures Calcium = CaB_4O_7 ist als nadlig kristallisierende Masse durch Zusammenschmelzen von Kalk mit überschüssiger Borsäure erhalten gemäss der Gleichung:

$$CaO + 4H_3BO_3 = CaB_4O_7 + 6H_2O$$

Calcium-oxyd	Orthoborsäure	Pyroborsaures Calcium	Wasser

Beim Vermischen wässeriger Lösungen von Borax und Calciumsalzen entstehen dagegen kompliziert zusammengesetzte, nicht näher untersuchte Calciumborate.

Zu erwähnen ist, dass eine Doppelverbindung von tetraborsaurem Natrium und hexaborsaurem Calcium, der sogenannte Boronatrocalcit = $Na_2B_4O_7 + Ca_2B_6O_{11} + 15H_2O$, häufiger im Chilesalpeter in Form grauweisser, faseriger Knollen, meist mit Natriumsulfat und Gips zusammen, vorkommt. Dieses Mineral wird in grossen Mengen nach Europa importiert und hier zur Fabrikation von Borax oder als Ersatz desselben, ferner in der Glasindustrie vielfach verwandt.

unter 2) angegeben, bei der Behandlung des einfachsauren Salzes mit vielem Wasser entsteht, bildet sich ferner beim Auflösen dieses einfachsauren Salzes in Arsensäurelösung gemäss der Gleichung:

$$CaHAsO_4 + H_3AsO_4 = CaH_4(AsO_4)_2$$

Einfachsaures orthoarsensaures Calcium	Orthoarsensäure	Zweifachsaures orthoarsensaures Calcium

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und kann beim Verdunstenlassen seiner wässerigen Lösung in kristallisierter Form erhalten werden.

(Siehe die Erkl. 924 und 925.)

84). Ueber die Calciumsalze der Kieselsäure.

Frage 218. Was ist über die kieselsauren Calciumsalze zu bemerken?

Antwort. Von den kieselsauren Calciumsalzen ist nur das neutrale metakieselsaure Calcium = $CaSiO_3$ näher bekannt, welches sich auch in der Natur[1]) entweder allein oder in Doppelverbindungen mit anderen Silikaten findet.

Dasselbe kann erhalten werden:

1). beim Glühen von pulverisiertem kohlensaurem Calcium mit Siliciumdioxyd (Quarzpulver) vor dem Gebläse, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

Calcium-karbonat	Silicium-dioxyd	Metakieselsaures Calcium	Kohlendioxyd

2). auf Zusatz von Kalkwasser (oder Lösungen der Kalksalze) zu wässerigen Kieselsäurelösungen entsprechend der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + H_4SiO_4 = CaSiO_3 + 3H_2O$$

Calcium-hydroxyd (Kalkwasser)	Kieselsäure	Calcium-metasilikat	Wasser

[1]) Siehe Erkl. 926.

Erkl. 926. Reines Calciummetasilikat = $CaSiO_3$ kommt in der Natur als Wollastonit oder Tafelspat vor. In Verbindung mit Aluminiumsilikat bildet es die Zeolithe, mit diesem, mit den Alkali- und anderen Erdalkalisilikaten die Glimmer, Granate und die meisten der sog. Silikatgesteine.

Erkl. 927. Unter Glas versteht man im allgemeinen diejenige amorphe, durchsichtige, mehr oder weniger leicht schmelzbare Masse, welche beim Zusammenschmelzen von Calciumsilikat mit kieselsaurem Natrium oder Kalium entsteht. Während nämlich die Erdalkalisilikate sehr schwer schmelzen und deshalb, sowie wegen ihrer Eigenschaft, beim Abkühlen kristallinisches Gefüge anzunehmen, für sich allein zur Darstellung von Glas nicht geeignet sind, lässt sich durch Vermischen derselben mit den leichter schmelzbaren Alkalisilikaten und darauf folgendes gemeinsames Verschmelzen ein Produkt erhalten, welches mittlere Schmelzbarkeit besitzt, beim Erstarren nicht kristallinisch erstarrt, gegen Wasser und Säuren verhältnismässig sehr beständig ist und vermöge dieser Eigenschaften als Glas verwandt werden kann.

Die Darstellung des letzteren ist in chemischer Hinsicht sehr einfach. Ein Gemisch von Quarzsand, Kalk und Soda bezw. Pottasche wird in

sog. Muffelöfen bis zum klaren Fluss verschmolzen, wobei ein Material entsteht, aus welchem sich direkt die verschiedenartigsten Glasgegenstände herstellen lassen. Ein gleich gutes Produkt wird auch dann erhalten, wenn man an Stelle der Karbonate ein Gemenge von Natriumsulfat bezw. Kaliumsulfat und Kohle anwendet. Im letzteren Falle werden die Sulfate zunächst zu Sulfiden reduziert, die sich dann mit dem Siliciumdioxyd zu Silikaten vereinigen.

Von den verschiedenen Glassorten sind hauptsächlich die folgenden wichtig:

1). Natronglas, welches vorwiegend Natron- und Kalksilikat enthält, leicht schmelzbar und gegen Säuren weniger beständig ist. Es bildet das Material der Fensterscheiben und der für gewöhnliche Zwecke bestimmten Glasgefässe.

2). Kaliglas oder böhmisches Glas, welches aus einem Gemenge von Kali- und Kalksilikat besteht, schwer schmelzbar ist und von Säuren nur minimal angegriffen wird. Dasselbe dient vorwiegend zur Herstellung der in den Laboratorien gebräuchlichen Glasapparate.

Gefärbtes Glas wird durch Zusatz von gewissen Metalloxyden zu dem Schmelzgemisch gewonnen; die beim Schmelzen entstehenden Metallsilikate sind charakteristisch gefärbt und bedingen so die Farbe des Glases.

Nach der letzteren Methode erhalten, scheidet es sich als wasserhaltiger Niederschlag aus, welcher in Wasser unlöslich ist, von verdünnten Säuren unter Abscheidung von unlöslicher Kieselsäure zersetzt wird:

$$CaSiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + CaCl_2$$

Calcium-metasilikat, Chlor-wasserstoff, Metakiesel-säure, Chlor-calcium

Das metakieselsaure Calcium bildet einen wesentlichen Bestandteil fast aller natürlichen Silikatmineralien und -gesteine. Eine ganz besondere Bedeutung hat dasselbe aber insofern, als es an der Zusammensetzung des Glases [1]) beteiligt ist.

[1]) Siehe Erkl. 927.

IV. Ueber das Magnesium.

Symbol = Mg. Atomgewicht = 24. Zweiwertig.

1). Ueber die Darstellung des Magnesiums im allgemeinen.

Frage 219. Auf welche Weise wird metallisches Magnesium gewonnen?

Erkl. 928. Der Name „Magnesium“ hat folgenden Ursprung: Ums Jahr 1700 wurde von einem römischen Geistlichen ein angebliches Universalmittel in den Handel gebracht, welches derselbe als „magnesia alba“ bezeichnete, dessen Herstellungsverfahren aber nicht bekannt geworden ist. Im Jahre 1709 fand *Slevogt*, dass sich die gleiche Substanz durch Behandeln der Mutterlaugen von der Salpeterbereitung mit Pottasche darstellen lasse. Diese Verbindung wurde lange Zeit hindurch für identisch mit dem vorher bereits bekannten kohlensauren Kalk angesehen. Erst *Black* erkannte die Verschiedenheit beider; derselbe wies nach, dass die „magnesia alba“ eine Verbindung von Kohlensäure (resp. Kohlendioxyd nach heutiger Bezeichnungsweise) mit einer neuen Erde [= Oxyd[1])] sei. *Davy* hat dann 1808 zuerst aus dieser Erde das Metall auszuscheiden versucht, indem er erstere im Kaliumdampf bis zur Weissglut er-

[1]) Siehe Erkl. 642.

Antwort. Das metallische Magnesium [1]) lässt sich nach folgenden Methoden gewinnen:

a). durch Elektrolyse von geschmolzenem, wasserfreiem [2]) Chlormagnesium, wobei letzteres gemäss der Gleichung:

$$MgCl_2 = Mg + Cl_2$$

Chlor-magnesium, Magnesium, Chlor

in seine Bestandteile: Magnesium und Chlor zerfällt;

b). durch Erhitzen von wasserfreiem Magnesiumchlorid mit metallischem Natrium, durch welches das erstere entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 928.
[2]) „ „ 929.

hitzte, wobei er auch (freilich nicht ganz reines) Metall gewann, welches „Magnesium" oder in abgekürzter Form „Magnium" genannt wurde. In reiner Form wurde dasselbe bald darauf von *Buff* und *Liebig* durch Einwirkung von Kalium auf Chlormagnesium, von *Bunsen* durch elektrolytische Zersetzung der letzteren Verbindung isoliert.

Erkl. 929. Da wasserfreies Chlormagnesium (vgl. unten) nicht leicht darstellbar ist, so benutzte *Wöhler* an Stelle desselben die Doppelverbindung von Chlormagnesium-Chlornatrium, welche durch Eindampfen einer wässerigen Lösung gleichmolekularer Mengen beider und Glühen des Rückstandes gewonnen wird. Jetzt verwendet man den in grossen Mengen natürlich vorkommenden Carnallit [1]), welcher ein wasserhaltiges Doppelsalz von der Formel: $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$ darstellt.

Erkl. 930. Gegenwärtig gewinnt man metallisches Magnesium technisch ausschliesslich nach einem von *Graetzel* abgeänderten (patentierten) Verfahren durch Elektrolyse von Chlormagnesium, welches in Tiegeln geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird.

[1]) Siehe Erkl. 116.

$$MgCl_2 + 2Na = Mg + 2NaCl$$

Chlor-magnesium	Natrium	Magnesium	Chlornatrium

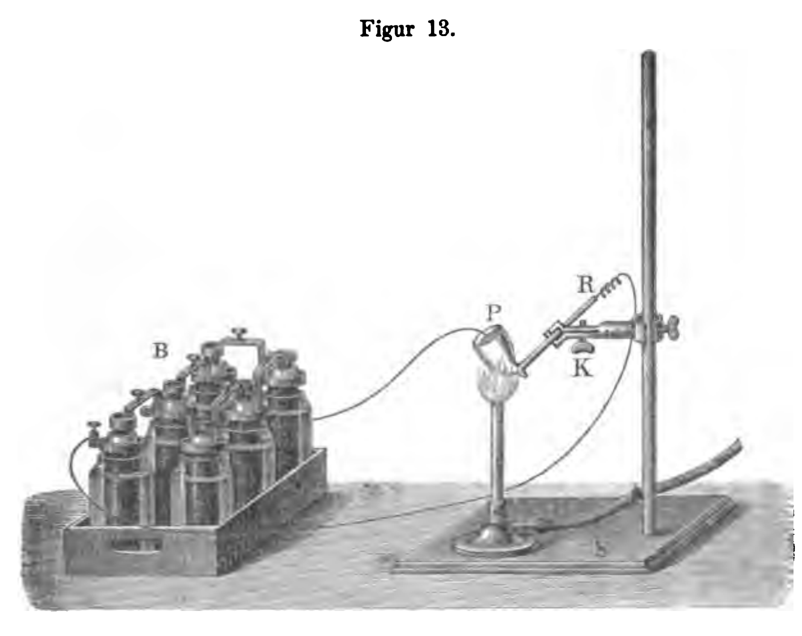
in metallisches Magnesium [1]) übergeführt wird.

[1]) Siehe Erkl. 930.

Frage 220. Wie lässt sich experimentell die Gewinnung von metallischem Magnesium auf elektrolytischem Wege erläutern?

Antwort. Die Gewinnung kleiner Mengen von **Magnesiummetall** gelingt schnell in folgender Weise:

Figur 13.



Experiment 5. Man befestigt eine gewöhnliche Thonpfeife P in der Klammer K eines Stativs S (vgl. nebenstehende Fig. 13) und füllt den Kopf derselben mit dem in Erkl. 929 angegebenen Doppelsalze von Chlormagnesium - Chlorkalium, steckt durch das Pfeifenrohr R einen bis in die Salzmasse reichenden Eisendraht und verbindet diesen mit dem einen Pol der Batterie B, während der andere, in einer Koksspitze endigende Pol in das mittelst eines Brenners zum Schmelzen erhitzte Gemisch von Magnesiumchlorid und Chlorkalium, welches den

Erkl. 931. Die elektrolytische Zersetzung des Baryum-[1]), Strontium-[2]) und Calciumchlorids [3]) erfolgt im Prinzip genau in gleicher Weise, wie für die nebenstehende Abscheidung von metallischem Magnesium angegeben. Nur verwendet man dort keine Doppelsalze, sondern die Halogenverbindungen selbst, weil diese leicht wasserfrei erhalten werden können und unzersetzt schmelzbar sind.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 177.
[2]) „ „ „ „ 192.
[3]) „ „ „ „ 205.

Pfeifenkopf zur Hälfte füllt, eingehängt wird. Nun schliesst man den Strom und lässt denselben ungefähr $1/_2$ Stunde auf die im Schmelzen erhaltene Masse wirken. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser. Während von diesem das nicht zersetzte Chlormagnesium und Chlorkalium gelöst werden, bleibt das ausgeschiedene Magnesium[1]) in Form kleiner, metallisch glänzender Kügelchen zurück.

[1]) Siehe Erkl. 931.

2). Ueber die Eigenschaften des Magnesiums im allgemeinen.

Frage 221. Welche Eigenschaften besitzt das Magnesium im metallischen Zustande?

Antwort. Das Magnesium [1]) ist ein stark glänzendes, fast silberweisses Metall vom spezifischen Gewicht 1,75 und von der Härte des Kalkspats. Es lässt sich aushämmern, besitzt aber nur geringe Festigkeit. Beim Erwärmen wird es weich und kann, wenn es in diesem Zustande mittelst eines Stempels durch dünne Oeffnungen gepresst wird, zu Draht (sog. Magnesiumdraht) verarbeitet werden. In Rotglut (gegen 500°) schmilzt es zu einer teigigen Masse, bei stärkerem Erhitzen (gegen 1100°) verdampft es in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt, so dass es sich im Wasserstoffstrom destillieren lässt. An trockener Luft oxydiert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in feuchter Atmosphäre bedeckt es sich allmählich mit einer dünnen Schicht von Oxydhydrat, welche fest auf der Oberfläche haftet und die darunter befindliche Masse vor weiterer Oxydation schützt. Wird es unter Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verbrennt es mit stark blendendem, sehr hellem, weissem Licht [2]) zu Magnesiumoxyd. Mit Chlor vereinigt es sich selbst bei höherer Temperatur nur langsam, mit Brom noch schwieriger und mit Jod überhaupt nicht. Auch von Schwefel wird es nicht verändert, während es beim Erhitzen in Phosphordampf oder Stickstoffgas sich mit den beiden letzteren Elementen vereinigt.

Mit zahlreichen Metallen, z. B. Queck-

[1]) Siehe Erkl. 932.
[2]) „ „ 933.

Erkl. 932. Metallisches Magnesium ist in der Natur noch nicht aufgefunden. Verbindungen desselben kommen dagegen sehr verbreitet vor, und zwar meist in Gemeinschaft mit den entsprechenden Calciumsalzen, jedoch stets in geringerer Menge als diese. Es bildet in der Form seiner kieselsauren Salze einen wesentlichen Bestandteil der namentlich zur grossen Gruppe der Augit- und Hornblendereihe gehörigen Silikatmineralien und -gesteine, ferner des Olivius = $Mg_2Fe_2(SiO_4)_2$, des Serpentins = $H_2Mg_3Si_2O_8 + H_2O$ und seiner Zersetzungsprodukte: Talk = $H_2Mg_3Si_4O_{12}$, Speckstein = $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ und Meerschaum = $Mg_2Si_3O_8 + 4H_2O$. Noch wichtiger ist sein Vorkommen in jüngeren Formationen unserer Erde, weil diese natürlichen Verbindungen technische Verwendung finden. Dahin gehören der Magnesit = $MgCO_3$, der Dolomit und Bitterspat, welche beide Doppelverbindungen von kohlensaurem Magnesium und Calcium darstellen, das schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Magnesium, die besonders häufig in dem sog. Salzgebirge [1]), z. B. bei Stassfurt angetroffen werden und zwar, abgesehen vom Kieserit = $MgSO_4 + H_2O$, meist in Doppelverbindungen, wie Kainit = $MgSO_4 + MgCl_2 + K_2SO_4 + 6H_2O$, Carnallit = $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$ und Tachhydrit = $2MgCl_2 + CaCl_2 + 12H_2O$. Im Meerwasser finden sich gleichfalls Magnesiumsulfat und -chlorid, ferner enthält die Ackererde neben den Calciumverbindungen zahlreiche Magnesiumsalze, welche von den Pflanzen aufgenommen und mit diesen in den tierischen Organismus gelangen, so dass Tiere und Pflanzen neben Calciumsalzen zwar in bedeutend geringen Mengen auch stets Magnesiumverbindungen enthalten.

Erkl. 933. Das Licht, welches beim Verbrennen von Magnesium entsteht, ist reich an

[1]) Siehe Erkl. 116.

chemisch wirkenden Strahlen, vermöge deren es Chlorsilber schnell zu schwärzen und ein aus Chlor und Wasserstoff bestehendes Gemisch (sog. Chlorknallgas) fast momentan zur Explosion zu bringen vermag[1]). Das Gemenge von 10 Teilen Magnesiumpulver und 17 Teilen Kaliumchlorat, welches vielfach an Stelle des Magnesiums verwandt wird, wirkt in gleicher Weise.

Erkl. 934. Das Magnesium kommt in den Handel entweder in Form von gepressten Stäben, als Magnesiumband, oder als Magnesiumfeile. Das bandförmige Magnesium wird durch Auswalzen des Drahts (vgl. oben) gewonnen und die Magnesiumfeile durch Bearbeiten der Stäbe mit Feilen dargestellt.

Erkl. 935. Wegen der Intensität des Magnesiumlichts lässt sich das metallische Magnesium zu photographischen Aufnahmen bei Nacht oder in dunkeln Räumen, Höhlen u. s. w. vorteilhaft verwenden. Man benutzt für solche Zwecke eigens konstruierte Lampen, sog. Magnesiumlampen, in deren Flamme die Spitze eines Magnesiumbandes mittelst besonderer Uhrwerke kontinuierlich nachgeschoben werden kann. Auch als Ersatz des *Drummond*schen Kalklichts, sowie zur Beleuchtung grosser Räume ist es in Vorschlag gebracht. Die Bestimmung der Stärke des Magnesiumlichts hat zu dem Resultat geführt, dass ein etwa 0,3 mm dicker Draht beim Verbrennen die gleiche Lichtmenge erzeugt, wie 74 Stearinkerzen von 7,4 kg Gesamtgewicht.

Erkl. 936. Von der chemischen Fabrik auf Aktien in Berlin werden unter anderem Feuerwerkskörper empfohlen, welche durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Schellack und 60 Teilen Baryumnitrat mit $1\frac{3}{4}$ Teilen Magnesiumpulver oder von 10 Teilen Schellack und 50 Teilen Strontiumnitrat mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Magnesiumpulver erhalten werden. Diese sogen. Flammenmischungen liefern nach dem Pulverisieren in Zinkröhren eingepresst die sog. Magnesiumfackeln.

Erkl. 937. Mittelst Magnesiummetall lässt sich z. B. Siliciumdioxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliciumdioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Magnesium}}{2Mg} = \underset{\text{Silicium}}{Si} + \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{2MgO}$$

in bequemer Weise zu metallischem Silicium reduzieren[2]). In gleicher Weise können nach *Winkler* alle Oxyde, Hydroxyde und Karbonate mehr oder weniger leicht in Metalle übergeführt werden.

[1]) Siehe Erkl. 1079 Bd. I.
[2]) „ Antw. auf Frage 829 Bd. I.

silber, Blei und Zink vereinigt es sich zu sog. Amalgamen, die man in der Weise herstellt, dass man unter die Oberfläche des vorher geschmolzenen Metalls Magnesiummetall taucht und, ohne dass das Magnesium mit Luft in Berührung kommt, die Vereinigung beider ermöglicht.

Durch feinzerteiltes Magnesium wird das Wasser erst beim Kochen, aber nicht oder doch nur äusserst spärlich bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. In verdünnten Säuren, selbst Kohlensäure-, aber nicht in Alkalihydroxydlösungen löst es sich unter Wasserstoffentwickelung leicht auf, z. B. wird es von verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

in lösliches Magnesiumchlorid verwandelt, indem gleichzeitig Wasserstoff entweicht.

Das metallische Magnesium, welches technisch in grossen Mengen nach dem *Graetzel*schen Verfahren dargestellt[1]) wird, dient hauptsächlich

1). als Beleuchtungsmittel[2]) für bestimmte Zwecke und zur Herstellung von Buntfeuern[3]), Feuerwerkskörpern u. s. w.;

2). als Reduktionsmittel[4]) zur Abscheidung gewisser Elemente aus ihren Oxyden oder Karbonaten.

[1]) Siehe Erkl. 934.
[2]) „ „ 935.
[3]) „ „ 936.
[4]) „ „ 937.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

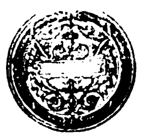
der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

933. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 932. — Seite 289—304.

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 932. — Seite 289—304.

Inhalt:

Stuttgart 1891.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc.**, so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften **für die Hand des Lehrers** erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

85). Ueber die Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff.

Frage 222. Was ist über die Verbindbarkeit des Magnesiums mit Sauerstoff zu bemerken?

Antwort. Nur eine Sauerstoffverbindung des Magnesiums, das Magnesiumoxyd [1]) = MgO ist mit Sicherheit bekannt.

Dasselbe entsteht [2]):

a). beim Verbrennen von metallischem Magnesium gemäss der Gleichung:

$$2\,Mg + O_2 = 2\,MgO$$

Magnesium Sauerstoff (aus Luft) Magnesiumoxyd

b). durch schwaches Glühen von Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumkarbonat, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichungen bildet:

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$

Magnesiumhydroxyd Magnesiumoxyd Wasser

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Magnesiumkarbonat Magnesiumoxyd Kohlendioxyd

Das Magnesiumoxyd [3]) bildet ein schneeweisses, lockeres [4]) Pulver vom spezif. Gewicht 3,19—3,57. Im Gegensatz zu den Monoxyden des Baryums, Strontiums und Calciums schmeckt es nicht alkalisch und wirkt nicht ätzend, was darin seinen Grund hat, dass es nur äusserst schwer in Wasser löslich [5]) ist. Mit letzterem vereinigt es sich, wenn es nicht zu stark erhitzt worden war, langsam und unter schwacher Wärmeentwickelung gemäss der Gleichung:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Magnesiumoxyd Wasser Magnesiumhydroxyd

zu Magnesiumoxydhydrat. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst und in das Salz der betreffenden Säure übergeführt:

[1]) Siehe Erkl. 938.
[2]) „ „ 939.
[3]) „ „ 940.
[4]) „ „ 941.
[5]) „ „ 942.

Erkl. 938. Für das Magnesiumoxyd existieren noch die folgenden Bezeichnungen: Magniumoxyd, Magnesia, Bittererde, Talkerde und gebrannte Magnesia. Im Lateinischen heisst dasselbe „Magnesium oxydatum ustum“ (von ustus = gebrannt), unter welchem Namen es sich auch in den Apotheken findet, oder „Magnesia usta“. Von den Engländern wird es als „Light magnesia“, von den Franzosen als „Magnésie calcinée“ bezeichnet.

Erkl. 939. In der Natur findet sich das Magnesiumoxyd in regulär-oktaedrischen Formen als sog. Periklas, welcher meist eine von beigemengten Eisenoxyden herrührende schwachgrüne Farbe besitzt.

Erkl. 940. Die Magnesia usta wird technisch in grossen Mengen fabriziert. Als Ausgangsmaterial verwendet man die sog. Magnesia alba, welche durch Einwirkung von Sodalösung auf wässerige Magnesiumsalzlösungen gewonnen wird und aus wechselnden Mengen von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd besteht. Dieses Gemisch wird in einer Reihe nebeneinander stehender Tiegel mittelst Koksfeuerung mässig geglüht, wobei die gebrannte Magnesia in Form eines weissen, lockeren Pulvers von völliger Reinheit hinterbleibt. Man erhitzt nur solange, bis eine aus den Tiegeln genommene Probe beim Uebergiessen mit Säuren nicht mehr aufbraust, bis also das gesamte Karbonat unter Kohlendioxydverlust in Oxyd verwandelt worden ist.

Erkl. 941. Das Magnesiumoxyd ist umso lockerer, je niedriger die Temperatur beim Erhitzen der Magnesia alba war. Auch das spezifische Gewicht ist ein nach der Temperatur wechselndes. Während z. B., wie *Ditte* gefunden, reine bei 350° gewonnene Magnesia usta ein spezifisches Gewicht von 3,19 besitzt, steigt letzteres für ein bei dunkler Rotglut gewonnenes Produkt auf 3,25 und bei Weissglut erhaltene Präparate zeigen ein solches von 3,57. Bei anhaltendem Glühen verwandelt es sich in eine kristallinische Masse vom spezifischen Gewicht 3,65. Auch sind die Verbindungsfähigkeit mit Wasser und die Auflösbarkeit des Magnesiumoxyds in verdünnten Säuren umso grösser, je niedriger die Temperatur bei seiner Gewinnung war.

Erkl. 942. 1 Teil Magnesiumoxyd löst sich nach *Fresenius* erst in 55 368 Teilen kaltem oder heissem Wasser.

Erkl. 943. Magnesiumoxyd von einer bestimmten Dichte, wie es durch Erhitzen von natürlichem Magnesit bei Rotglut gewonnen wird, besitzt die Eigenschaft, nach dem Anrühren mit wenig Wasser innerhalb 12 Stunden ungefähr vollständig fest zu werden und dabei eine dem besten Portlandcement gleichkommende Härte anzunehmen. Aus diesem Grunde lässt sich die gebrannte Magnesia zur Herstellung von Cement und sog. hydraulischem Mörtel verwenden. Bei höchster Weissglut gebrannte, also sehr dichte, Magnesia liefert ein wertvolles Material zur Fabrikation künstlicher Steine, die besonders bei Hochöfen benutzt werden, da sie von den Schlacken nicht angegriffen werden, völlig unschmelzbar sind und selbst bei den höchsten Temperaturen ihr Volumen kaum verringern (nicht schrumpfen).

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

Magnesium-oxyd, Chlorwasserstoffsäure, Magnesiumchlorid, Wasser

Gebrannte Magnesia findet vielfache Anwendung:

1). in der Medizin zusammen mit schwefelsaurem Eisenoxyd als Gegenmittel [1]) bei Arsenikvergiftungen;

2). zur Darstellung [2]) gewisser Cemente oder von hydraulischen Mörteln (sogen. Beton) und

3). zur Fabrikation [3]) feuerfester Steine, Ziegel, Tiegel u. s. w.

---

[1]) Siehe Erkl. 1960 Bd. I.
[2]) „ „ 943.
[3]) „ ebendaselbst.

86). Ueber die Verbindung des Magnesiums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Ueber das Magnesiumhydroxyd.

Frage 223. Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des Magnesiumhydroxyds anzuführen?

Antwort. Das Magnesiumhydroxyd [1]) oder Magnesiumoxydhydrat $= Mg(OH)_2$ entsteht:

a). beim Behandeln von nicht zu stark geglühter Magnesia mit Wasser gemäss der Gleichung:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Magnesiumoxyd, Wasser, Magnesiumhydroxyd

b). auf Zusatz von Natron, Kali oder Salmiakgeist [2]) zu wässerigen Lösungen der Magnesiumsalze; z. B. aus einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium wird gemäss der Gleichung:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Magnesiumsulfat, Natriumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Natriumsulfat

das Magnesium als voluminöser, weisser Niederschlag von Hydrat ausgefällt, neben welchem Natriumsulfat sich bildet.

Erkl. 944. Natürlich kommt das Magnesiumhydroxyd als farblose, blätterige Masse oder in Form von hexagonal-rhomboedrischen Kristallen unter dem mineralogischen Namen „Brucit“ vor.

Erkl. 945. Wendet man als Fällungsmittel Salmiakgeist an, so ist die Abscheidung des Magnesiums keine vollständige, weil das zunächst gemäss der Gleichung:

$$MgSO_4 + 2(NH_3 + H_2O) = Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Magnesiumsulfat, Salmiakgeist, Magnesiumhydroxyd, Ammonsulfat

neben Magnesiumhydroxyd entstandene Ammonsalz (im vorliegenden Falle Ammonsulfat) mit einem Teile des unveränderten Magnesiumsulfats ein gleichfalls lösliches Doppelsalz $[MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4]$ bildet, welches vom Salmiakgeist nicht zersetzt wird, so dass auf diese Weise ein Teil des Magnesiums sich der Ausfällung stets entzieht. In gleicher Weise lässt sich das Magnesium auch mit Kalium- oder Natriumhydrat aus seinen Salzlösungen bei Gegenwart von Ammonsalzen

---

[1]) Siehe Erkl. 944.
[2]) „ „ 945.

nicht vollständig, ja bei einem grossen Ueberschusse der letzteren überhaupt nicht abscheiden.

Erkl. 946. 1 Teil Magnesiumhydroxyd erfordert zu seiner Auflösung ungefähr 40000 Teile Wasser.

Erkl. 947. Magnesiumhydroxyd setzt sich in Ammonsalzlösungen, z. B. in Salmiaklösung, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{Salmiak}}{3NH_4Cl} = \underset{\text{Chlormagnesium-Chlorammonium}}{(MgCl_2 + NH_4Cl)} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)}$$

zu löslichen Doppelsalzen (im vorliegenden Falle zu Chlormagnesium-Chlorammonium = $MgCl_2$ + NH_4Cl) um, die von dem gleichfalls entstehenden Ammoniak nicht zersetzt werden.

Dasselbe bildet nach dem Trocknen bei 100° ein weisses, amorphes, in Wasser fast unlösliches [1]) Pulver von alkalischer Reaktion. In Ammonsalzlösungen, z. B. Salmiak [2]), dagegen nicht in Salmiakgeist oder ätzenden Alkalien, löst es sich leicht. Beim Liegen an der Luft geht es langsam unter Aufnahme von atmosphärischem Kohlendioxyd in kohlensaures Salz über gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Magnesiumkarbonat}}{MgCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Schon beim schwachen Glühen wird es unter Wasseraustritt in Oxyd zurückverwandelt.

[1]) Siehe Erkl. 946.
[2]) „ „ 947.

87). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit Stickstoff und Sauerstoff.

Frage 224. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der salpetersauren Magnesiumsalze zu bemerken?

Antwort. Näher bekannt sind nur die folgenden zwei salpetersauren Magnesiumsalze:

a). Salpetrigsaures Magnesium . . . . = $Mg(NO_2)_2$,

b). Salpetersaures Magnesium . . . . = $Mg(NO_3)_2$.

1). Das **salpetrigsaure Magnesium** oder Magnesiumnitrit = $Mg(NO_2)_2$ wird am leichtesten durch doppelte Umsetzung zwischen Magnesiumsulfat und salpetrigsaurem Baryum in wässeriger Lösung erhalten, wobei es sich im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Magnesium}}{MgSO_4} + \underset{\text{Salpetrigsaures Baryum}}{Ba(NO_2)_2} = \underset{\text{Salpetrigsaures Magnesium}}{Mg(NO_2)_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4}$$

neben unlöslichem Baryumsulfat bildet. Aus der so erhaltenen wässerigen Lösung von Magnesiumnitrit lässt sich nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren Baryums

Erkl. 948. Das Eindampfen wässeriger Lösungen von salpetrigsaurem Magnesium muss bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, da dasselbe bereits bei Siedehitze unter teilweiser Abspaltung von Salpetrigsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetrigsaures Magnesium}}{2Mg(NO_2)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Basisch-salpetrigsaures Magnesium}}{Mg_2O(NO_2)_2} + \underset{\text{Salpetrigsäure}}{2HNO_2}$$

in unlösliches basisches Nitrat übergeht.

Erkl. 949. Die Bildung des basisch-salpetersauren Salzes = $Mg_3O_2(NO_3)_2$ lässt sich am klarsten durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$3\ Mg\begin{matrix}\diagup NO_2O \\ \diagdown NO_2O\end{matrix} = Mg\begin{matrix}\diagup NO_3 \\ \diagdown O \\ \end{matrix} \quad Mg\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown\end{matrix} \quad Mg\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NO_3\end{matrix} + 2\,N_2O_5$$

3 Molekule neutrales salpetersaures Magnesium — 1 Molekul basisch-salpetersaures Magnesium — 2 Molekule Stickstoffpentoxyd

Erkl. 950. Salpetersaures Magnesium wird in wässeriger Lösung:

a). von Natronlauge gemäss der Gleichung:

$$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Magnesiumnitrat — Natriumhydroxyd — Magnesiumhydroxyd — Natriumnitrat

als Magnesiumoxydhydrat gefällt. In gleicher Weise wirken Baryt- und Kalkwasser, indem z. B. ersteres folgende Umsetzung hervorruft:

$$Mg(NO_3)_2 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ba(NO_3)_2$$

Magnesiumnitrat — Barythydrat („Barytwasser") — Magnesiumhydroxyd — Baryumnitrat

Salmiakgeist zeigt im allgemeinen das gleiche Verhalten und scheidet gleichfalls aus Magnesiumsalzlösungen das Magnesium entsprechend der Gleichung:

$$Mg(NO_3)_2 + 2(NH_3 + H_2O) = Mg(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

Magnesiumnitrat — Salmiakgeist — Magnesiumhydroxyd — Ammonnitrat

als Oxydhydrat aus; weil jedoch letzteres von den gleichzeitig entstandenen Ammonsalzen gelöst wird, ist die Ausfällung mittelst Salmiakgeist keine vollständige.

b). Von Dinatriumkarbonat wird das salpetersaure Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend der Gleichung:

$$5Mg(NO_3)_2 + 5Na_2CO_3 + H_2O =$$

Magnesiumnitrat — Natriumkarbonat — Wasser

$$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + CO_2 + 10NaNO_3$$

Basisch-kohlensaures Magnesium — Kohlendioxyd — Salpetersaures Natrium

unter Kohlendioxydentwickelung in basisch-kohlensaures Salz: $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 = 4MgCO_3 + Mg(OH)_2$ übergeführt, welches von Ammonsalzen gelöst wird.

Kohlensaures Ammon erzeugt meistens erst nach einiger Zeit Abscheidung von neutralem Magnesiumkarbonat ($MgCO_3$) oder einer Doppelverbindung des letzteren mit Ammonkarbonat ($MgCO_3 + Am_2CO_3$).

durch vorsichtiges Eindampfen[1]) das salpetrigsaure Salz gewinnen.

Dasselbe bildet (am besten durch Verdunstenlassen seiner stark konzentrierten wässerigen Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt) eine blätterige, sehr zerfliessliche und in Wasser äusserst leicht lösliche Masse von der Zusammensetzung: $Mg(NO_2)_2 + 3H_2O$. Bereits durch längeres Kochen in wässeriger Lösung wird es zersetzt und zwar zunächst in basisches Salz[1]) übergeführt, bei stärkerem Erhitzen aber unter Stickstoffoxydentwickelung und Freiwerden von Sauerstoff gleich in Magnesiumoxyd verwandelt:

$$2Mg(NO_2)_2 = 2MgO + 4NO + O_2$$

Magnesiumnitrit — Magnesiumoxyd — Stickstoffdioxyd — Sauerstoff

2). Das **salpetersaure Magnesium** oder Magnesiumnitrat = $Mg(NO_3)_2$ bildet sich unter anderem beim Neutralisieren von Salpetersäure mit kohlensaurem Magnesium im Sinne der Gleichung:

$$2HNO_3 + MgCO_3 = Mg(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Salpetersäure — Magnesiumkarbonat — Magnesiumnitrat — Kohlendioxyd — Wasser

Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen einer so erhaltenen wässerigen Lösung in grossen monoklinen, wasserhaltigen Kristallen ab, welche die Zusammensetzung: $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ besitzen. In Wasser ist es äusserst leicht löslich, so dass es an der Luft fast augenblicklich zerfliesst; auch von Alkohol wird es gelöst. Gegen 100° schmilzt es und verliert beim weiteren Erhitzen (bis 150°) langsam 5 Molekule Wasser, indem es in das Salz $Mg(NO_3)_2 + H_2O$ verwandelt wird. Letzteres lässt sich nicht in wasserfreies Salz überführen, da es oberhalb 150° gemäss der Gleichung:

$$3Mg(NO_3)_2 = Mg_3O_2(NO_3)_2 + 2N_2O_5$$

Magnesiumnitrat — Basisch-salpetersaures Magnesium — Stickstoffpentoxyd

unter Freiwerden von Stickstoffpentoxyd

[1]) Siehe Erkl. 948.

c). Die Umsetzung zwischen Magnesiumnitrat und Dinatriumphosphat entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumnitrat}}{Mg(NO_3)_2} + \underset{\text{Dinatriumphosphat}}{Na_2HPO_4} = \underset{\text{Dimagnesiumphosphat}}{MgHPO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2NaNO_3}$$

Gewöhnlich wird letztere Reaktion dahin abgeändert, dass man zu der Lösung des betreff. Magnesiumsalzes (z. B. Magnesiumnitrat) zunächst Salmiakgeist bis zum deutlichen Ammoniakgeruch, dann soviel Salmiaklösung hinzusetzt, um das gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Magnesium}}{Mg(NO_3)_2} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Magnesiumhydroxyd}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{2NH_4NO_3}$$

vom Salmiakgeist abgeschiedene Magnesiumhydroxyd wieder zu lösen, und nun erst Dinatriumphosphatlösung nachfügt. Es scheidet sich dann ein schwer löslicher, kristallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumorthophosphat aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Magnesium}}{Mg(NO_3)_2} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{(NH_3+H_2O)} + \underset{\text{Salmiak}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Dinatriumphosphat}}{Na_2HPO_4} =$$
$$\underset{\text{Magnesiumammoniumorthophosphat}}{MgNH_4PO_4} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{2NaNO_3} + \underset{\text{Salmiak}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

vor sich geht.

Die Abscheidung des Magnesiums in Form dieses Doppelsalzes ist insofern vorteilhaft, weil dasselbe auch in ammoniakalischer Lösung fast unlöslich ist und die Ausfällung daher eine vollständige ist, d. h. quantitativ verläuft.

in das unlösliche basische [1]) Salz: $Mg_3O_2(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 + 2MgO$ übergeht.

Das salpetersaure und in gleicher Weise das salpetrigsaure Magnesium zeigen in wässeriger Lösung eine Reihe von charakteristischen Umsetzungen, welche für alle löslichen Magnesiumsalze gelten. So wird z. B. das Magnesiumnitrat

1). von Natronlauge und Kalilauge, Baryt- und Kalkwasser [2]) auch aus verdünnten Lösungen in Form eines weissen, voluminösen Niederschlags von Magnesiumhydroxyd ausgefällt;

2). von kohlensaurem Natrium (Soda) oder — Kalium (Pottasche) in weisses, basisch-kohlensaures Magnesium verwandelt [3]) und

3). von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) in weisses, schwer lösliches Dimagnesiumphosphat [4]) übergeführt.

[1]) Siehe Erkl. 949.
[2]) „ „ 950 unter a).
[3]) „ „ 950 „ b).
[4]) „ „ 950 „ c).

88). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

Frage 225. Was ist über die kohlensauren Magnesiumsalze bemerkenswert?

Antwort. Von den kohlensauren Magnesiumsalzen sind die folgenden als wichtig hervorzuheben:

a). neutrales kohlensaures Magnesium = $MgCO_3$,

b). basisch-kohlensaures Magnesium = $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4$.

1). **Das neutrale kohlensaure Magnesium** [1]) oder Magnesiumkarbonat = $MgCO_3$, welches sich nicht durch Einwirkung von Sodalösung auf die in Wasser löslichen

[1]) Siehe die Erkl. 951, 953 und 955.

Erkl. 951. Das neutrale wasserfreie Magnesiumkarbonat kommt in der Natur weit verbreitet vor, teils in rhomboedrischen, kalkspatähnlichen Kristallen als sog. Magnesitspat, teils unter der Bezeichnung Magnesit in derben, weissen bis grauen Massen als wesentlicher Bestandteil vieler Gebirge. Mit dem isomorphen kohlensauren Kalk in wechselnden Mengen gemischt bildet es den Bitterspat oder Dolomit, welcher gleichfalls an dem Aufbau zahlreicher Gebirge Teil nimmt.

Erkl. 952. Das neutrale, wasserhaltige kohlensaure Magnesium = $MgCO_3 + 3H_2O$ kann

in geringen Mengen auch erhalten werden, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur wässerige Lösungen der Magnesiumsalze mit Sodalösung vermischt, den entstandenen Niederschlag von basisch-kohlensaurem Magnesium abfiltriert und das Filtrat an der Luft längere Zeit stehen lässt. Letzteres enthält nämlich durch das bei der Reaktion entsprechend der Gleichung:

$$5\,MgSO_4 + 5\,Na_2CO_3 + 5\,H_2O =$$
Magnesiumsulfat, Natriumkarbonat, Wasser

$$Mg_6(OH)_2(CO_3)_4 + 4\,H_2O + CO_2 + 5\,Na_2SO_4$$
Magnesia alba, Kohlendioxyd, Natriumsulfat

in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd einen Teil des basischen Karbonats als saures Salz gelöst, welches an der Luft unter Kohlendioxydverlust in neutrales Salz übergeht entsprechend der Gleichung:

$$MgH_2(CO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$
Saures kohlensaures Magnesium, Neutrales kohlensaures Magnesium, Kohlendioxyd, Wasser

Wird eine Lösung von saurem kohlensaurem Magnesium oder das Reaktionsgemisch von Magnesiumsulfat- und Sodalösung in geschlossenen Gefässen, also unter Druck, auf etwa 170° erhitzt, so scheidet sich, wie *Senarmont* gezeigt, wasserfreies neutrales Magnesiumkarbonat aus, welches in seiner rhomboedrischen Kristallform und seiner Beständigkeit gegen verdünnte Säuren dem natürlichen Magnesit völlig gleicht. Dieser Versuch macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass der in der Natur vorkommende Magnesit auf einem dieser beiden Wege — jedenfalls aber unter Druck — entstanden ist.

Erkl. 953. Das natürliche Magnesiumkarbonat (Magnesitspat bezw. Magnesit) unterscheidet sich in chemischer Hinsicht von dem künstlich dargestellten neutralen Salze hauptsächlich dadurch, dass es erst oberhalb 300° langsam Kohlendioxyd verliert und in Magnesiumoxyd übergeht, dass es ferner von verdünnten Säuren nur langsam aufgelöst wird.

Erkl. 954. 1 Teil wasserhaltiges neutrales Salz löst sich bei 19° erst in 658 Teilen Wasser.

Erkl. 955. Das neutrale kohlensaure Magnesium, der natürliche Magnesit, dient zur Gewinnung des für die Mineralwasserfabrikation nötigen Kohlendioxyds. Zu diesem Zwecke wird dasselbe in Form von mittelgrossen Stücken mit Schwefelsäure behandelt, wobei gemäss der Gleichung:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + CO_2 + H_2O$$
Neutrales Magnesiumkarbonat („Magnesit“), Schwefelsäure, Magnesiumsulfat, Kohlendioxyd, Wasser

als Nebenprodukt schwefelsaures Magnesium gewonnen wird.

Magnesiumsalze gewinnen lässt, entsteht in folgender Weise: Das „Magnesia alba“ genannte basisch-kohlensaure Magnesium wird in Wasser suspendiert und nun bis zur Lösung des ersteren Kohlendioxyd eingeleitet. Hierbei bildet sich gemäss der Gleichung:

$$Mg_6(OH)_2(CO_3)_4 + 6\,CO_2 + 4\,H_2O =$$
Basisch-kohlensaures Magnesium, sog. Magnesia alba, Kohlendioxyd, Wasser

$$5\,MgH_2(CO_3)_2$$
Saures kohlensaures Magnesium

eine Auflösung von saurem kohlensaurem Magnesium, aus welcher beim Stehen an der Luft allmählich wasserhaltiges[1], neutrales Karbonat ($= MgCO_3 + 3\,H_2O$) sich abscheidet, indem das saure Salz folgende Zersetzung erleidet:

$$5\,MgH_2(CO_3)_2 = 5\,MgCO_3 + 5\,CO_2 + 5\,H_2O$$
Saures kohlensaures Magnesium, Neutrales kohlensaures Magnesium, Kohlendioxyd, Wasser

Dasselbe bildet — in angegebener Weise dargestellt[2] — zu Warzen vereinigte rhombische Nadeln von der Zusammensetzung: $MgCO_3 + 3\,H_2O$ und dem spezifischen Gewicht 1,875. Es ist in Wasser sehr schwer löslich[3]. Bei 100° verliert es 2 Molekule Wasser, bei 300° wird es total zersetzt und zwar unter Freiwerden von Kohlendioxyd in Oxyd (MgO) verwandelt. Wird es mit Wasser längere Zeit erhitzt, so verwandelt es sich (bereits gegen 75°) langsam in basisch-kohlensaures Salz, sog. Magnesia alba, entsprechend der Gleichung:

$$5\,(MgCO_3 + 3\,H_2O) = Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 14\,H_2O + CO_2$$
Neutrales Magnesiumkarbonat, Basisch-kohlensaures Magnesium, Wasser, Kohlendioxyd

Von verdünnten Säuren wird es glatt unter Kohlendioxydentwickelung[4] in das

[1] Siehe Erkl. 952.
[2] „ „ 953.
[3] Siehe Erkl. 954.
[4] „ „ 955.

Erkl. 956. Das neutrale kohlensaure Magnesium ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, eine Reihe gut kristallisierender Doppelkarbonate zu bilden, von welchen die folgenden erwähnt sein mögen:

1). Neutrales Magnesium-Kaliumkarbonat . . $= MgK_2(CO_3)_2$,

2). Neutrales Magnesium-Natriumkarbonat . . $= MgNa_2(CO_3)_2$,

3). Neutrales Magnesium-Ammoniumkarbonat . . $= MgAm_2(CO_3)_2$,

4). Neutrales Magnesium-Calciumkarbonat . . $= MgCa(CO_3)_2$.

Das neutrale Magnesiumkalium- und Magnesiumnatriumkarbonat entstehen unter anderem beim 12stündigen Digerieren von Magnesia alba mit einer gesättigten Lösung von saurem kohlensaurem Kalium bezw. Natrium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesia alba}}{Mg_5(OH)_2(CO_3)_4} + \underset{\text{Saures kohlensaures Kalium}}{10\,KHCO_3} = \underset{\text{Neutrales Magnesiumkaliumkarbonat}}{5\,MgK_2(CO_3)_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{4\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

Beim Vermischen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssigen gewöhnlichen, d. h. saures Salz enthaltenden Ammonkarbonatlösungen scheidet sich nach einiger Zeit auf Zusatz von Salmiakgeist das Ammondoppelsalz aus, dessen Bildung der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Magnesium}}{MgSO_4} + \underset{\text{Ammonkarbonat}}{2\,NH_4HCO_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2\,(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Magnesiumammoniumkarbonat}}{Mg(NH_4)_2(CO_3)_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

entspricht.

Aus kohlensaurem Magnesiumcalcium schliesslich besteht der natürlich vorkommende, reine Dolomit.

Auch diese Doppelsalze sind wegen ihres einheitlichen Charakters, der sich besonders in der Kristallform ausspricht, nicht als Gemische, sondern als wahre chemische Verbindungen zu betrachten. Denselben kommen daher folgende Formeln zu:

```
  /OK          /ONa          /ONH4         /O------|
CO           CO            CO            CO        |
  \O\          \O\           \O\           \O\     |
     >Mg          >Mg           >Mg           >Mg Ca
  /O/          /O/           /O/           /O/     |
CO           CO            CO            CO        |
  \OK          \ONa          \ONH4         \O------|
```

Neutrales Magnesiumkaliumkarbonat | Neutrales Magnesiumnatriumkarbonat | Neutrales Magnesiumammoniumkarbonat | Neutrales Magnesiumcalciumkarbonat

Salz der betreffenden Säure übergeführt; so geht es bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Neutrales kohlensaures Magnesium}}{MgCO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Magnesiumchlorid}}{MgCl_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in lösliches Chlormagnesium über. Mit verschiedenen kohlensauren Salzen bildet es ferner charakteristische Doppelsalze[1]).

2). **Basisch-kohlensaure Magnesiumsalze**[2]) oder b a s i s c h e M a g n e s i u m k a r b o n a t e entstehen allgemein durch Einwirkung von Soda- oder Pottaschelösung auf Magnesiumsalze in wässeriger Lösung. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden basischen Salze ist nach den Versuchsbedingungen wechselnd, indem bei gewöhnlicher Temperatur zwischen den genannten Reagentien Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat}}{5\,MgSO_4} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{5\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Basisch-kohlensaures Magnesium}}{Mg_5(OH)_2(CO_3)_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{5\,Na_2SO_4}$$

erfolgt, während bei Siedehitze die Reaktion folgenden Verlauf nimmt:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat}}{4\,MgSO_4} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{4\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Basisch-kohlensaures Magnesium}}{Mg_4(OH)_2(CO_3)_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{4\,Na_2SO_4}$$

Das erstere dieser basischen Karbonate, welches in wasserhaltiger Form $= Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 4\,H_2O$ die sog. „Magnesia alba" bildet, wird wegen ihrer vielseitigen Anwendung technisch im Grossen dargestellt[3]), indem man Magnesiumsalzlösungen unter genau einzuhaltenden Bedingungen mit Soda fällt und den so erhaltenen Niederschlag nach bestimmter,

---

[1]) Siehe Erkl. 956.
[2]) „ „ 957.
[3]) „ „ 958.

Erkl. 957. In der Natur findet sich ein „Hydromagnesit" genanntes Mineral, welches die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie Magnesia alba.

Erkl. 958. Als Ausgangsmaterial bei der technischen Darstellung von Magnesia alba dienen entweder Mineralwasser, welche reich an Bittersalz ($MgSO_4$) sind, wie die von Bilin in Böhmen, oder die schwefelsaures und chlorwasserstoffsaures Magnesium enthaltenden Mutterlaugen, die bei der Abscheidung des Kochsalzes in den Salinen abfallen. Die betreffenden Flüssigkeiten werden mit Sodalösung behandelt und die entstandenen Niederschläge nach gewissen, von den Fabriken geheim gehaltenen Methoden getrocknet und dadurch in jener lockeren Form erhalten, welche für die Magnesia alba charakteristisch ist.

Letztere kommt in weissen, backsteinartigen lockeren Massen in den Handel und wurde früher hauptsächlich von England importiert, während jetzt deutsches Fabrikat bevorzugt wird.

Erkl. 959. Von den so überaus zahlreichen Benennungen, unter welchen dieses Produkt in den Handel gebracht wird, seien die folgenden erwähnt: Magnesiumkarbonat, kohlensaure Bittererde, leichte weisse Magnesia, denen die lateinischen Bezeichnungen Magnesium carbonicum, Magnesia carbonica, Magnesia alba levissima (von levissimus = sehr leicht) entsprechen. Im Französischen wird dasselbe Hydrocarbonate de magnésie, im Englischen Light carbonate of magnesia genannt.

von den Fabriken geheim gehaltener Vorschrift trocknet. Dasselbe bildet ein weisses, sehr voluminöses Pulver, welches aus absolut einheitlichen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen besteht. Es ist in reinem Wasser sehr schwer, in kohlendioxydhaltigem Wasser leicht löslich und besitzt schwach alkalische Reaktion. Beim Erhitzen verliert es zunächst (gegen 100°) einen Teil des Wassers und etwas Kohlendioxyd, bei höherer Temperatur wird es unter Abgabe seines gesamten Kohlendioxyds gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{Mg_5(OH)_2(CO_3)_4}_{\text{Magnesia alba}} + 4H_2O = \underbrace{5MgO}_{\text{Magnesiumoxyd}} + \underbrace{4CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{5H_2O}_{\text{Wasser}}$$

in Magnesiumoxyd (Magnesia usta) verwandelt. Von verdünnten Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, wird es gleichfalls unter Entwickelung von Kohlendioxyd aufgelöst und in das Salz der betreffenden Säure verwandelt:

$$\underbrace{Mg_5(OH)_2(CO_3)_4}_{\text{Magnesia alba}} + 4H_2O + \underbrace{10HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}} = \underbrace{5MgCl_2}_{\text{Magnesiumchlorid}} + \underbrace{4CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{10H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Die „Magnesia alba"[1]) findet in der Medizin als säuretilgendes Mittel vielfache Anwendung; sie dient auch zur Darstellung von gebrannter Magnesia und anderen Magnesiumpräparaten.

[1]) Siehe Erkl. 959.

89). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen, die halogenwasserstoffsauren Magnesiumsalze.

Frage 226. Was ist von den Haloidsalzen des Magnesiums bemerkenswert?

Antwort. Wie vom Baryum, Strontium und Calcium, so sind auch vom Magnesium sämtliche Verbindungen mit den vier Halogenen bekannt:

Erkl. 960. Für das Magnesiumchlorid sind noch die folgenden Bezeichnungen gebräuchlich: Salzsaure Magnesia oder lateinisch Magnesium chloratum, Magnesia chlorata. Von den Franzosen wird es Chlorure de magnésium und von den Engländern Chloride of magnesium genannt.

Erkl. 961. Das Magnesiumchlorid findet sich natürlich als Bestandteil der Mineralien:
Carnallit ($MgCl_2 + KCl + 6H_2O$),
Tachhydrit ($2MgCl_2 + CaCl_2 + 12H_2O$),
Boracit ($2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$) und
Kainit ($MgCl_2 + MgSO_4 + K_2SO_4$).
Dieselben gehören sämtlich zu den sog. Abraumsalzen, welche z. B. bei Stassfurt die Salzlager bedecken.

Erkl. 962. 1 Teil des sechsfach gewässerten Chlormagnesiums ($MgCl_2 + 6H_2O$) löst sich in 0,6 Teilen kalten, in 0,273 Teilen heissen Wassers.

Erkl. 963. Chlormagnesium wird bei verschiedenen Prozessen der chemischen Grossindustrie als Nebenprodukt erhalten, z. B. bei der Gewinnung von Chlorkalium aus den sog. Abraumsalzen [1]), bei der Verarbeitung derjenigen Mutterlaugen, welche in den Gradierwerken nach Abscheidung des Kochsalzes hinterbleiben, ferner in den Mineralwasserfabriken, wenn zur Zersetzung des natürlichen Magnesits Salzsäure verwandt wird.

Erkl. 964. Zur Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium versetzt man eine wässerige Lösung des sechsfach gewässerten Salzes mit soviel Salmiak, dass dieselbe gleiche Molekule beider enthält. Es bildet sich dann das Doppelsalz: $MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O$, welches sich beim Eindampfen der Lösung zunächst abscheidet, beim Erwärmen wasserfrei wird und bei höherer Temperatur (gegen 460°) unter Entweichen von Salmiak vollständig zersetzt wird, so dass gemäss der Gleichung:

$$(MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O) = MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O$$

Doppelsalz von Magnesium- und Ammoniumchlorid; Magnesiumchlorid; Ammoniumchlorid; Wasser

reines wasserfreies Magnesiumchlorid zurückbleibt.

Erkl. 965. Ausser dem in voriger Erkl. 964 angegebenen Ammondoppelsalz ($MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O$), welches in grossen, farblosen, rhombischen Kristallen kristallisiert, sind noch die beiden Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlorcalcium bekannt.

Das Chlorkaliumdoppelsalz ($MgCl_2 + KCl + 6H_2O$) kann beim Eindampfen einer wäs-

[1]) Siehe Antw. auf Frage 49 und Erkl. 117.

a). Chlormagnesium $= MgCl_2$,
b). Brommagnesium $= MgBr_2$,
c). Jodmagnesium $= MgJ_2$,
d). Fluormagnesium $= MgFl_2$.

1). Das **Chlormagnesium** oder Magnesiumchlorid [1]) $= MgCl_2$ entsteht in Lösung unter anderem beim Auflösen von Magnesiumoxyd oder -karbonat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemäss den Gleichungen:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

Magnesiumoxyd; Chlorwasserstoffsäure; Magnesiumchlorid; Wasser

$$MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Magnesiumkarbonat; Chlorwasserstoffsäure; Magnesiumchlorid; Kohlendioxyd; Wasser

und kann durch Verdampfen der so erhaltenen wässerigen Lösungen gewonnen werden (als sechsfachgewässertes Salz $= MgCl_2 + 6H_2O$).

In dieser Form bildet dasselbe [2]) äusserst leicht zerfliessliche (hygroskopische), monokline Prismen von widerlich stechendem Salzgeschmack. In Wasser ist es sehr leicht löslich [3]), auch von Weingeist wird es reichlich gelöst. Beim Erhitzen gibt dasselbe einen Teil seines Wassers ab, wobei es aber gleichzeitig teilweise in Magnesiumoxyd übergeht, indem gemäss der Gleichung:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$$

Magnesiumchlorid; Wasser; Magnesiumoxyd; Chlorwasserstoffsäure

durch die Einwirkung des Wassers das Chlor des Magnesiumchlorids als Chlorwasserstoffsäure entweicht, während unlösliches Magnesiumoxyd (Magnesia) gebildet wird. Aus diesem Grunde lässt sich wasserfreies Chlormagnesium in reiner Form durch Eindampfen wässeriger Lösungen des wasserhaltigen Chlorids nicht darstellen [4]).

[1]) Siehe Erkl. 960.
[2]) „ „ 961.
[3]) „ „ 962.
[4]) „ „ 963.

serigen Auflösung gleichmolekularer. Mengen Chlormagnesium und Chlorkalium gewonnen werden und bildet dicke, rhombische Tafeln. Es bildet ferner den in grossen Mengen natürlich vorkommenden Carnallit, welcher als fettglänzende, körnige, farblose oder schwachrötliche Masse in grosser Menge unter den Stassfurter Abraumsalzen[1]) enthalten ist. In letzteren findet sich ferner auch das Chlorcalciumdoppelsalz, der sog. Tachhydrit, von der Zusammensetzung: $2MgCl_2 + CaCl_2 + 12H_2O$.

Erkl. 966. Nach *Sorel* erhält man ein zur Fabrikation von Cement, Kitt und künstlichen Steinen geeignetes Material, wenn Magnesiumoxyd mit Chlormagnesiumlösung zu einem dünnen Brei angerührt wird. Derselbe erhärtet nach einiger Zeit zu einer festen Masse, die sich für obige Zwecke vorteilhaft verwenden lässt.

Das erstarrte Produkt besteht aus sogen. basischen Oxychloriden, d. h. aus wechselnden Mengen von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid. Eines dieser Oxychloride, welches die Zusammensetzung: $Mg_{11}O_{10}Cl_2 + 18H_2O = 10MgO + MgCl_2 + 18H_2O$ besitzt, lässt sich auf folgendem Wege künstlich darstellen:

Man erwärmt frischgebrannte Magnesia mit dem fünfzigfachen Gewicht des sechsfach gewässerten Salzes einige Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbade und behandelt das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit Wasser, um das im Ueberschuss verwandte Chlormagnesium zu entfernen. Es hinterbleibt dann das obige Oxychlorid als kristallinische Masse.

Erkl. 967. Man hat zahlreiche Versuche angestellt, aus Magnesiumchlorid, welches als Nebenprodukt vieler technischer Prozesse keinen grossen Wert besitzt, Salzsäure und Chlor auf billigerem Wege darzustellen, als dies nach den üblichen Verfahren möglich ist.

Mit überhitztem Wasserdampf z. B. erhitzt, liefert es zwar gemäss der Gleichung:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$$

Chlormagnesium — Wasser — Magnesiumoxyd — Chlorwasserstoffsäure

neben Magnesia Chlorwasserstoffsäure, und durch Ueberleiten von heisser Luft über ein Gemenge von Chlormagnesium und Braunstein lässt sich im Sinne der Gleichung:

$$4MgCl_2 + 3MnO_2 + O_2 = 4MgO + Mn_3O_4 + 4Cl_2$$

Magnesiumchlorid — Mangandioxyd (Braunstein) — Sauerstoff (aus Luft) — Magnesiumoxyd — Manganoxydoxydul — Chlor

auch Chlor gewinnen, aber beide Produkte (Salzsäure und Chlor) können, was die Herstellungskosten betrifft, zur Zeit noch nicht mit dem

Wasserfrei[1]), wie es durch Verdampfen einer salmiakhaltigen Chlormagnesiumlösung gewonnen wird, bildet es eine weisse, blätterig-kristallinische Masse, die gleichfalls sehr hygroskopisch ist, bei 780° schmilzt und bei dunkler Rotglut unzersetzt destilliert.

Ausser den für lösliche Magnesiumsalze allgemein gültigen Umsetzungen zeigt es auch die Reaktionen der löslichen Chloride; so scheidet sich beim Vermischen seiner wässerigen Lösungen mit salpetersaurem Silber weisses, am Licht sich schwärzendes, käsiges Chlorsilber aus entsprechend der Gleichung:

$$MgCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + Mg(NO_3)_2$$

Magnesiumchlorid — Salpetersaures Silber — Chlorsilber — Salpetersaures Magnesium

Das Magnesiumchlorid dient hauptsächlich:

1). zur Darstellung von Magnesiumsulfat[2]) [Bittersalz] und Magnesia alba,

2). zur Bereitung des sog. Magnesiacements[3]), Magnesiakitts und der Magnesiasteine, und

3). zur Abscheidung des Schwefels aus den Sodarückständen nach dem *Mond*schen Verfahren[4]).

2). Das **Magnesiumbromid** oder Brommagnesium $= MgBr_2$ bildet sich beim Auflösen von Magnesia alba in Bromwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 10HBr = 5MgBr_2 + 4CO_2 + 6H_2O$$

Magnesia alba — Bromwasserstoffsäure — Magnesiumbromid — Kohlendioxyd — Wasser

Aus konzentrierten, auf obige Weise gewonnenen Lösungen kristallisiert es in wasserhaltigen, äusserst zerfliesslichen Kristallen von der Zusammensetzung: $MgBr_2 + 6H_2O$. Durch Erwärmen lässt es sich nicht in wasserfreier Form gewinnen, da es — ähnlich dem Chlorid —

[1]) Siehe die Erkl. 964 und 965.
[2]) „ Antw. auf Frage 222 unter 2).
[3]) „ Erkl. 966.
[4]) „ die Erkl. 364 und 967.

auf anderen Wegen erhaltenen Produkten erfolgreich konkurrieren.

Erkl. 968. Spurenweise kommt auch Brommagnesium im Meerwasser und in den meisten Salzsoolen vor.

Erkl. 968 a. Das Magnesiumbromid vermag — ähnlich dem Chlorid — verschiedene Doppelsalze zu bilden, wie z. B. mit Kaliumbromid das Salz: $MgBr_2 + 2KBr + 6H_2O$, welches in farblosen, rhombischen Prismen kristallisiert.

Erkl. 969. In der Natur findet sich das Fluormagnesium als sogen. Sellait, welcher rhombisch kristallisiert.

Erkl. 970. Auch ein Magnesiumdoppelfluorid von der Zusammensetzung: $MgFl_2 + NaFl$ ist bekannt. Dasselbe entsteht durch Eintragen von Magnesia (1 Teil) in eine Lösung von Fluornatrium (3 Teilen) gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumoxyd}}{MgO} + \underset{\text{Fluornatrium}}{3NaFl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underbrace{MgFl_2 + NaFl}_{\text{Magnesiumnatriumfluorid}} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH}$$

hierbei zum Teil in Oxyd verwandelt wird. In seinem übrigen Verhalten gleicht es [1]) völlig dem Chlorid.

3). Das **Magnesiumjodid** oder Jodmagnesium = MgJ_2, welches beim Neutralisieren von wässeriger Jodwasserstoffsäure mit Magnesia alba erhalten wird, bildet wasserhaltige, sehr zerfliessliche Kristalle, welche beim Erhitzen die gleiche Zersetzung wie das Bromid [2]) erleiden, und zwar noch leichter als dieses.

4). Das **Magnesiumfluorid** oder Fluormagnesium = $MgFl_2$ lässt sich durch Auflösen von Magnesia alba in wässeriger Fluorwasserstoffsäure darstellen und scheidet sich aus einer so gewonnenen, durch Eindampfen konzentrierten Lösung als amorphes, luftbeständiges Pulver aus, welches bei Weissglut unzersetzt schmilzt und beim Erkalten zu einer aus Blättchen bestehenden Masse erstarrt. In Wasser und verdünnter Fluorwasserstoffsäure ist dasselbe unlöslich [3]).

[1]) Siehe Erkl. 968.
[2]) „ „ 968 a.
[3]) „ die Erkl. 969 und 970.

90). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Magnesiumsalze der Halogenoxysäuren.

Frage 227. Was ist über die wichtigeren Magnesiumsalze der Halogenoxysäuren anzuführen?

Erkl. 971. Wässerige Lösungen von unterchlorigsaurem Magnesium oder Magnesiumhypochlorit = $Mg(ClO)_2$ entstehen, wie bereits in Erkl. 871 angegeben, auf Zusatz von schwefelsaurem Magnesium zu wässerigen Chlorkalklösungen entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(ClO)_2} = \underset{\text{Magnesiumhypochlorit}}{Mg(ClO)_2} + \underset{\text{Calciumsulfat (Gips)}}{CaSO_4}$$

Dieselben sind äusserst leicht zersetzlich und zerfallen weit schneller als Chlorkalklösungen gemäss der Gleichung:

Antwort. Genauer untersucht sind die folgenden halogenoxysauren Magnesiumsalze [1]):

a). Chlorsaures Magnesium . . . . = $Mg(ClO_3)_2$,

b). Bromsaures Magnesium . . . . = $Mg(BrO_3)_2$,

c). Jodsaures Magnesium . . . . = $Mg(JO_3)_2$.

1). Das **chlorsaure Magnesium** oder Magnesiumchlorat = $Mg(ClO_3)_2$ entsteht durch doppelte Umsetzung zwischen

[1]) Siehe Erkl. 971.

$$Mg(ClO)_2 + H_2O = MgO + 2HClO$$
Magnesium-hypochlorit — Wasser — Magnesiumoxyd — Unterchlorige Säure

in Magnesiumoxyd und unterchlorige Säure. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung von Magnesiumsulfat an Stelle von Säuren zum Zersetzen wässeriger Chlorkalklösungen [1]) beim Bleichen empfindlicher Materialien, die von Säuren leicht angegriffen würden.

Erkl. 972. Die Zersetzung des Magnesiumchlorats bei 120° erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$3Mg(ClO_3)_2 = 2MgO + MgCl_2 + 2Cl_2 + 8O_2$$
Chlorsaures Magnesium — Magnesiumoxyd — Magnesiumchlorid — Chlor — Sauerstoff

Unter Freiwerden von Chlor und Sauerstoff bildet sich hierbei ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium.

Erkl. 973. Magnesiumperchlorat $= Mg(ClO_4)_2$ ist durch Sättigen von wässeriger Ueberchlorsäure mit Magnesia alba und Eindampfen der hierbei erhaltenen Lösung dargestellt worden. Es bildet zerfliessliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kristalle.

Erkl. 974. Die Zersetzung, welche das wasserfreie Magnesiumbromat beim Erhitzen über 200° erleidet, verläuft im Sinne der Gleichung:

$$2Mg(BrO_3)_2 = 2MgO + 2Br_2 + 5O_2$$
Bromsaures Magnesium — Magnesiumoxyd — Brom — Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 871.

Baryumchlorat [1]) und schwefelsaurem Magnesium in wässeriger Lösung gemäss der Gleichung:

$$Ba(ClO_3)_2 + MgSO_4 = Mg(ClO_3)_2 + BaSO_4$$
Baryumchlorat — Magnesiumsulfat — Magnesiumchlorat — Baryumsulfat

Durch Verdunsten der vom (unlöslichen) Baryumsulfat abfiltrierten Lösung über Schwefelsäure gewinnt man das sechsfachgewässerte Chlorat $= Mg(ClO_3)_2 + 6H_2O$ als kristallinische Masse. Dasselbe ist an der Luft leicht zerfliesslich, in Wasser und Alkohol löslich und schmilzt gegen 40°. Beim weiteren Erhitzen (120°) zersetzt es sich vollständig [2]).

2). Das **bromsaure Magnesium** oder Magnesiumbromat $= Mg(BrO_3)_2$ wird am einfachsten durch Neutralisieren von wässeriger Bromsäure mit Magnesia alba erhalten entsprechend der Gleichung:

$$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 10HBrO_3 = 5Mg(BrO_3)_2 + 4CO_2 + 6H_2O$$
Magnesia alba — Bromsäure — Magnesiumbromat — Kohlendioxyd — Wasser

Es hinterbleibt beim Eindampfen obiger Lösung als wasserhaltige, oktaedrische Masse von folgender Zusammensetzung: $Mg(BrO_3)_2 + 6H_2O$. Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt zunächst beim Erwärmen, wird gegen 200° wasserfrei und zersetzt [3]) sich bei höherer Temperatur total in Magnesia, Brom und Sauerstoff.

3). Das **jodsaure Magnesium** oder Magnesiumjodat $= Mg(JO_3)_2$, durch Sättigen von Jodsäurelösung mit Magnesia alba und Eindampfen der so erhaltenen Lösung dargestellt, bildet mit 4 Molekulen Wasser grosse monokline Kristalle, die in Wasser sich leicht lösen und erst bei 210° ihr Kristallwasser verlieren.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 184.
[2]) „ die Erkl. 972 und 973.
[3]) „ Erkl. 974.

91). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und Sauerstoff, die schwefelsauren Salze des Magnesiums.

Frage 228. Was ist über die wichtigeren schwefelsauren Magnesiumsalze zu bemerken?

Antwort. Von den Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel [1]) und Sauerstoff, den schwefelsauren Salzen des Magnesiums, sind nur die beiden folgenden von Wichtigkeit:

a). das schwefligsaure Magnesium . . . . . = $MgSO_3$,

b). das schwefelsaure Magnesium . . . . . = $MgSO_4$.

1). Das **schwefligsaure Magnesium** oder Magnesiumsulfit = $MgSO_3$ lässt sich am einfachsten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser gewinnen, welches Magnesia alba suspendiert enthält. Indem hierbei letztere allmählich gelöst wird, bildet sich gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesia alba}}{Mg_5(OH)_2(CO_3)_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{5SO_2} = \underset{\text{Schwefligsaures Magnesium}}{5MgSO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{4CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

unter Kohlendioxydentwickelung eine wässerige Lösung von Magnesiumsulfit. Aus derselben kristallisiert nach dem Konzentrieren das wasserhaltige Salz: $MgSO_3 + 6H_2O$ in hexagonalen Kriställchen. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht, in wässeriger Schwefligsäure (zu saurem Salz) sehr leicht löslich. An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme allmählich in Sulfat [2]) gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefligsaures Magnesium}}{2MgSO_3} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{O_2} = \underset{\text{Schwefelsaures Magnesium}}{2MgSO_4}$$

In wasserfreies Salz geht es erst beim Erhitzen auf 200° über, erleidet hierbei aber teilweise Zersetzung, indem es Schwefeldioxyd abgibt und in Magnesiumoxyd zerfällt.

Erkl. 975. Im Gegensatz zu den Sulfiden der drei Elemente: Calcium, Strontium und Baryum lassen sich Schwefelverbindungen des Magnesiums nur schwer darstellen und sind in reiner Form mit Sicherheit noch nicht bekannt.

Unzählige Versuche sind angestellt, Magnesiummonosulfid = MgS z. B. durch Glühen von Magnesium im Schwefeldampf, von Magnesiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf darzustellen, indessen enthielten die auf diesen und ähnlichen Wegen entstandenen Produkte (unschmelzbare, grau- bis rotgefärbte, amorphe Massen) stets mehr Schwefel, als der einfachen Formel entspricht. Dieses sog. Monosulfid wird von Wasser allerdings in gleicher Weise, wie das Calcium-, Strontium- und Baryummonosulfid gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfid}}{2MgS} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Magnesiumsulfhydrat}}{Mg(SH)_2} + \underset{\text{Magnesiumoxydhydrat}}{Mg(OH)_2}$$

in lösliches Sulfhydrat und schwerlösliches Oxydhydrat verwandelt, jedoch konnte ersteres wegen seines überaus leichten Zerfalls in Magnesiumoxyd und Schwefelwasserstoff ebenfalls nicht rein erhalten werden.

Beim Erwärmen des obigen Sulfids mit Schwefel unter Wasser liessen sich einheitliche, den Formeln: MgS_3, MgS_4 bezw. MgS_5 entsprechende Verbindungen auch nicht gewinnen.

Erkl. 976. Auch beim Erhitzen von Magnesiumsulfit in verschliessbaren Gefässen (also unter Luftabschluss) bildet sich entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefligsaures Magnesium}}{3MgSO_3} = \underset{\text{Schwefelsaures Magnesium}}{2MgSO_4} + \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{MgO} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

schwefelsaures Magnesium neben Magnesiumoxyd und unter Abscheidung von Schwefel.

Erkl. 977. Das gewöhnlich Bittersalz genannte schwefelsaure Magnesium kommt im Meerwasser [1]), in zahlreichen Salzsoolen [2]) sowie in vielen Mineralwassern (sog. Bitterwassern) gelöst vor. In kristallisierter Form bildet es den Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), einen wesentlichen Bestandteil des Kainits ($MgSO_4$ +

[1]) Siehe Erkl. 397.
[2]) „ „ 396.

[1]) Siehe Erkl. 975.
[2]) „ „ 976.

$MgCl_2 + K_2SO_4$), die beide in den Stassfurter Abraumsalzen enthalten sind.

Das Magnesiumsulfat bildet sich fortdauernd in der Natur und zwar immer da, wo Gipslösung mit saurem kohlensaurem Magnesium zusammenkommt, indem gemäss der Gleichung:

$$CaSO_4 + MgH_2(CO_3)_2 = MgSO_4 + CaH_2(CO_3)_2$$

Schwefelsaures Calcium (Gips) — Saures kohlensaures Magnesium — Schwefelsaures Magnesium (Bittersalz) — Saures kohlensaures Calcium

neben saurem kohlensaurem Kalk schwefelsaures Magnesium durch doppelte Umsetzung entsteht.

Erkl. 978. In früherer Zeit wurde das Bittersalz durch Verdampfen der natürlichen Bitterwasser dargestellt.

Erkl. 979. Die Gewinnung von Bittersalz aus den Abraumsalzen in Stassfurt bei der Chlorkaliumfabrikation geschieht in sehr einfacher Weise:

Man behandelt das rohe Abraumsalz mit wenig Wasser. Von diesem wird zunächst nur der leicht lösliche Carnallit $= MgCl_2 + KCl + 6H_2O$ aufgelöst, während ein hauptsächlich aus Kochsalz und Kieserit $= MgSO_4 + H_2O$ bestehendes Gemenge zurückbleibt (sog. Löserückstand). Bei weiterem Auslaugen mit Wasser löst sich das Chlornatrium, während gleichzeitig der Kieserit zu einem feinen, mehligen Pulver zerfällt. Dieses wird in besonderen, geneigt aufgestellten Rinnen durch Abschlemmen mit kaltem Wasser von dem beigemischten, spezifisch schwereren Anhydrit und leichteren, meist boracithaltigen Thonschlamm befreit und darauf in konische, hölzerne Formen gefüllt, worin dasselbe nach einiger Zeit infolge von Wasseraufnahme und teilweiser Umwandlung zu siebenfachgewässertem Salz steinhart wird.

Diese sog. Kieseritsteine liefern nach dem Glühen und Mahlen ein Produkt, welches fast 90 % an reinem Sulfat enthält und für die meisten technischen Zwecke direkt verwendbar ist. Zur Darstellung von siebenfachgewässertem Salz („Bittersalz") lässt man die Steine zunächst an der Luft verwittern, löst sie dann in heissem Wasser unter gleichzeitigem Einblasen von Dampf und bringt diese Lösungen in flachen eisernen Gefässen zum Auskristallisieren. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge von der ausgeschiedenen Kristallmasse wird letztere mit wenig Wasser gewaschen, um die letzten Spuren von Mutterlauge zu beseitigen, und dann bei niederer Temperatur (nicht über 30°) getrocknet. Das so gewonnene Produkt ist absolut rein und kann selbst für medizinische Zwecke direkt verwandt werden.

Erkl. 980. Auch aus den Mutterlaugen von der Gewinnung des Kochsalzes aus Meerwasser,

[1]) Siehe Erkl. 116.

Das schwefligsaure Magnesium dient, in schwefeldioxydhaltigem Wasser gelöst — gleich dem sauren Calciumsulfit — zur Reingewinnung von Holzzellstoff für die Papierfabriken.

2). Das **schwefelsaure Magnesium** oder Magnesiumsulfat[1]) [„Bittersalz"] $= MgSO_4$ kann unter anderem erhalten werden

a). durch Auflösen von Magnesiumoxyd oder Magnesia alba in wässeriger Schwefelsäure gemäss den Gleichungen:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

Magnesiumoxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Magnesium — Wasser

$$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 5H_2SO_4 = 5MgSO_4 + 4CO_2 + 6H_2O$$

Magnesia alba — Schwefelsäure — Schwefelsaures Magnesium — Kohlendioxyd — Wasser

b). durch doppelte Umsetzung zwischen Chlormagnesium und Natriumsulfat im Sinne der Gleichung:

$$MgCl_2 + Na_2SO_4 = MgSO_4 + 2NaCl$$

Magnesiumchlorid — Natriumsulfat — Magnesiumsulfat — Chlornatrium

Dasselbe scheidet sich beim Gefrierenlassen seiner gesättigten Lösung als kristallinische Masse von der Zusammensetzung: $MgSO_4 + 12H_2O$ ab. Dieses zwölffachgewässerte Salz verwandelt sich oberhalb 0° in siebenfachgewässertes $= MgSO_4 + 7H_2O$, für welches die Bezeichnung „Bittersalz" allgemein üblich ist und das in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Chlorkaliumfabrikation[2]) gewonnen wird.

Das bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Molekulen Wasser auskristallisierende Salz ($MgSO_4 + 7H_2O$) bildet vierseitige rhombische, in Wasser leicht lösliche[3]) Prismen von bittersalzigem Geschmack und dem spezifischen Gewicht 1,694. Wird es in wässeriger Lösung auf etwa

[1]) Siehe Erkl. 977.
[2]) „ die Erkl. 978—980.
[3]) „ Erkl. 981.

Soolwassern u. s. w. kann Bittersalz[1]) dargestellt werden. Die hierbei in Anwendung kommenden Verfahren sind verschieden, je nachdem hauptsächlich Chloride oder Sulfate zugegen sind. Im ersteren Falle — also bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid — wird am zweckmässigsten Natriumsulfatlösung hinzugesetzt, wodurch gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesium-chlorid}}{MgCl_2} + \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4} = \underset{\text{Magnesium-sulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Chlor-natrium}}{2\,NaCl}$$

das Magnesiumchlorid in Magnesiumsulfat verwandelt wird, welches bei niedriger Temperatur leicht auskristallisiert.

Aus solchen Laugen, die vorwiegend Sulfate enthalten, lässt sich das Bittersalz meist direkt durch Temperaturerniedrigung besonders in der Winterkälte abscheiden, oder durch Zusatz von Kaliumsulfat auch bei gewöhnlicher Temperatur in Form des schwerlöslichen Doppelsalzes $= MgSO_4 + K_2SO_4 + 6\,H_2O$ ausfällen. Da Magnesiumsulfat in Wasser leicht, Kaliumsulfat dagegen schwer löslich ist, so lässt sich durch Behandeln dieses Doppelsalzes mit wenig Wasser das Bittersalz ausziehen und von dem schwefelsauren Kalium trennen.

Erkl. 981. Bei 0° werden von 100 Teilen Wasser 54 Teile, bei 15° bereits 125 Teile des siebenfachgewässerten Salzes gelöst. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich, in wässerigem nur schwer löslich.

Erkl. 982. Das Magnesiumsulfat bildet eine grosse Reihe von Doppelsalzen, z. B. mit den Alkalisulfaten die folgende:

Magnesiumkaliumsulfat . . . $= MgK_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$,

Magnesiumnatriumsulfat . . . $= MgNa_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$,

Magnesiumammoniumsulfat . . $= Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$.

Dieselben entstehen, wenn heiss gesättigte Lösungen gleichmolekularer Mengen der Alkalisulfate und von Magnesiumsulfat vermischt und diese Gemische bis zur Kristallisation eingedampft werden.

Ausserdem existieren noch natürlich vorkommende Doppelsalze wie Kainit ($MgSO_4 + KCl + 3H_2O$), Polyhalit ($MgSO_4 + K_2SO_4 + 2\,CaSO_4 + H_2O$), welche in den Stassfurter Abraumsalzen enthalten sind.

[1]) Siehe Erkl. 396.

70° erhitzt, so verwandelt es sich in sechsfachgewässertes Salz ($MgSO_4 + 6\,H_2O$), welches auskristallisiert.

Beide schmelzen in ihrem Kristallwasser, verlieren dasselbe bei 150° bis auf 1 Molekul, welches erst bei weit höherer Temperatur (über 200°) entweicht, wobei wasserfreies Salz zurückbleibt. Letzteres stellt eine weisse Masse dar, welche bei Glühhitze fast unzersetzt schmilzt und das spezifische Gewicht 2,62 besitzt[1]).

Ausser den für lösliche Magnesiumsalze allgemein gültigen Reaktionen zeigt dasselbe als lösliches schwefelsaures Salz noch die charakteristische Umsetzung mit Baryumchlorid, wobei im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Magnesium}}{MgSO_4} + \underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl_2} = \underset{\text{Schwefelsaures Baryum}}{BaSO_4} + \underset{\text{Magnesiumchlorid}}{MgCl_2}$$

neben löslichem Chlormagnesium unlösliches Baryumsulfat entsteht.

Das schwefelsaure Magnesium findet eine äusserst vielseitige Anwendung:

1). hauptsächlich zum Appretieren von minderwertigen Baumwollen- und Leinenstoffen, um diesen die Schwere und Dichte besserer Qualitäten zu verleihen,

2). in der Wollfärberei als Beize,

3). in der Medizin als Abführmittel entweder in fester Form (Bittersalz) oder in Lösung (Bitterwasser),

4). zur Darstellung verschiedener Magnesiumverbindungen,

5). in der analytischen Chemie als Bestandteil der sog. Magnesiamixtur zur Bestimmung von Orthophosphorsäure oder deren Salzen.

[1]) Siehe Erkl. 982.

92). Ueber die Magnesiumsalze der Phosphorsäuren, die Magnesiumphosphate.

Frage 229. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigeren Magnesiumphosphate zu bemerken?

Antwort. Wichtig sind nur die folgenden zwei Magnesiumphosphate [1]):

a). Neutrales orthophosphorsaures Magnesium . . = $Mg_3P_2O_8$,

b). Einfachsaures orthophosphorsaures Magnesium = $MgHPO_4$.

1). Das **neutrale orthophosphorsaure Magnesium** oder Magnesiumorthophosphat = $Mg_3P_2O_8$ entsteht beim Vermischen von Magnesiumsalzlösungen mit wässerigen Lösungen von neutralem (tertiärem) Natriumorthophosphat gemäss der Gleichung:

$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 = Mg_3P_2O_8 + 3Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Magnesium; Neutrales tertiäres orthophosphorsaures Natrium; Neutrales orthophosphorsaures Magnesium; Schwefelsaures Natrium

Dasselbe scheidet sich zunächst als flockiger Niederschlag aus, welcher jedoch allmählich kristallinisch wird und, wenn die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, die Zusammensetzung: $Mg_3P_2O_8 + 22H_2O$ besitzt. Dieses Salz verwittert leicht und verwandelt sich dann in das beständigere siebenfachgewässerte Salz ($Mg_3P_2O_8 + 7H_2O$), welches aus einem siedend heissen Gemische obiger Reagentien sofort ausfällt. In Wasser ist es fast unlöslich, in Säuren löst es sich leicht unter Bildung von einfachsaurem Salz. Bei 100° verliert es 2 Molekule seines Kristallwassers, während der Rest desselben erst gegen 180° entweicht.

Das neutrale orthophosphorsaure Magnesium [2]) findet sich neben dem analogen Calciumsalze in geringerer Menge als dieses in den tierischen Knochen, im Harn, in den Getreidekörnern und wird durch letztere (z. B. mit dem Brot, Bier

[1]) Siehe Erkl. 983.
[2]) „ „ 984.

Erkl. 983. Wie das Calcium vermag auch das Magnesium beim Erhitzen im Phosphordampf sich mit Phosphor zu vereinigen, wobei gemäss der Gleichung:

$$3Mg + 2P = P_2Mg_3$$

Magnesium; Phosphor; Phosphormagnesium

Phosphormagnesium entsteht. Dasselbe bildet eine harte, spröde, schwarze, schwer schmelzbare Masse. Während es selbst gegen konzentrierte Säuren sehr beständig ist, wird es von Wasser augenblicklich zersetzt und gemäss der Gleichung:

$$P_2Mg_3 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3$$

Phosphormagnesium; Wasser; Magnesiumoxydhydrat; Phosphorwasserstoff

unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff in Magnesiumoxydhydrat verwandelt. Diese Reaktion lässt sich verwerten, um schnell Phosphorsäure oder Phosphate selbst in kleinen Mengen nachzuweisen, wie untenstehendes Experiment 6 zeigt.

Erkl. 984. Von hoher Bedeutung ist das Magnesiumammoniumdoppelsalz der Orthophosphorsäure = $MgNH_4PO_4$. Dasselbe dient speziell zum analytischen Nachweis [1]) der löslichen Magnesiumsalze. Letztere setzen sich mit Dinatriumphosphat bei Gegenwart von Salmiakgeist und Salmiak vollständig zu schwerlöslichem kristallinischen Magnesiumammoniumorthophosphat um gemäss der Gleichung:

$$MgSO_4 + (NH_3 + H_2O) + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Schwefelsaures Magnesium; Salmiakgeist; Dinatriumphosphat; Magnesiumammoniumorthophosphat; Natriumsulfat; Wasser

Man filtriert bei der quantitativen Bestimmung den entstandenen Niederschlag ab, trocknet und glüht denselben. Dabei verwandelt er sich gemäss der Gleichung:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Magnesiumammoniumorthophosphat; Magnesiumpyrophosphat; Ammoniak; Wasser

in pyrophosphorsaures Magnesium, aus dessen Gewicht weiter die Menge des vorhanden gewesenen Magnesiums berechnet werden kann.

[1]) Siehe Erkl. 499.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

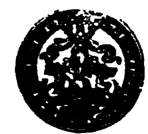
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

V 22.30

944. Heft. Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 933. — Seite 305—320.

SEP 1891





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren **Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u., Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 933. — Seite 305—320.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc.**, so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller **Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Selbstverständlich lassen sich mittelst einer Lösung von Magnesiumsalz, Salmiakgeist und Salmiak (sog. Magnesiamixtur) auch Phosphorsäure bezw. Phosphate nachweisen und deren Menge ermitteln.

Magnesiumammoniumorthophosphat findet sich ferner stets im Guano, scheidet sich aus faulendem Harn ab und soll die Bildung gewisser Harnsteine veranlassen. Natürlich ist es an vereinzelten Punkten in grossen rhombischen Kristallen aufgefunden; es führt dann den mineralogischen Namen: Struvit.

Erkl. 985. Ein fluorhaltiges Magnesiumorthophosphat von der Zusammensetzung: $Mg_3P_2O_8 + MgFl_2$ kommt natürlich vor als Wagnerit oder Pleuroklas und entspricht dem Apatit, dem analogen fluor- bezw. chlorhaltigen Calciumphosphat.

Erkl. 986. 1 Teil siebenfachgewässertes Dimagnesiumorthophosphat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 520 Teilen Wasser, 1 Teil des dreifachgewässerten Salzes in 500 Teilen.

Erkl. 987. Das zweifachsaure orthophosphorsaure Magnesium $= MgH_4P_2O_8$ ist in reiner Form noch nicht bekannt.

Von den anderen phosphorsauren Magnesiumsalzen besitzt das Pyrophosphat insofern Wichtigkeit, weil es in der analytischen Chemie zur Bestimmung[1]) von Magnesium bezw. Phosphor dient. Ausser durch Glühen von Magnesiumammonorthophosphat bildet es sich auch durch doppelte Umsetzung zwischen Magnesiumsalzen (z. B. Magnesiumsulfat) und pyrophosphorsaurem Natrium in wässeriger Lösung gemäss der Gleichung:

$$2MgSO_4 + Na_4P_2O_7 = Mg_2P_2O_7 + 2Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Magnesium — Pyrophosphorsaures Natrium — Pyrophosphorsaures Magnesium — Schwefelsaures Natrium

Hierbei scheidet sich dasselbe zunächst als Gallerte ab, welche nach einiger Zeit in eine kristallinisiche Masse übergeht.

Die übrigen Magnesiumphosphate sind zwar dargestellt, besitzen aber keine praktische Bedeutung.

1) Siehe Erkl. 984.

u. s. w.) fortdauernd dem menschlichen Organismus zugeführt[1]).

Experiment 6. In ein einseitig geschlossenes Glasröhrchen füllt man zunächst etwas Magnesiumfeile oder -band, dann eine geringe Menge von irgend einem Phosphat, z. B. Dinatriumphosphat, und erhitzt nun über freier Flamme zum Glühen.

Die Umsetzung, welche hierbei stattfindet, lässt sich ungefähr durch die Gleichung ausdrücken:

$$2Na_2HPO_4 + 8Mg = P_2Mg_3 + 5MgO + 2Na_2O + H_2O$$

Dinatriumphosphat — Magnesium — Phosphormagnesium — Magnesiumoxyd — Natriumoxyd — Wasser

Uebergiesst man nun die Schmelze mit wenig Wasser, so tritt der charakteristische Phosphorwasserstoffgeruch[2]) auf.

2). Das **einfachsaure orthophosphorsaure Magnesium** oder Dimagnesiumphosphat $= MgHPO_4$ bildet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen von Magnesiumsalzen und gewöhnlichem Dinatriumphosphat entsprechend der Gleichung:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Magnesium — Dinatriumphosphat — Dimagnesiumphosphat — Schwefelsaures Natrium

Es scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit aus und zwar bei gewöhnlicher Temperatur als siebenfachgewässertes[3]), oberhalb 34° als dreifachgewässertes Salz[4]). Beide sind in Wasser ziemlich schwer löslich und zerfallen beim Kochen mit Wasser äusserst leicht gemäss der Gleichung:

$$3MgHPO_4 = Mg_3P_2O_8 + H_3PO_4$$

Dimagnesiumphosphat — Neutrales orthophosphorsaures Magnesium — Orthophosphorsäure

in neutrales orthophosphorsaures Magnesium und Orthophosphorsäure.

1) Siehe Erkl. 985.
2) „ „ 983.
3) „ „ 986.
4) „ „ 987.

93). Ueber die arsen- und arsenigsauren, sowie über die antimon- und borsauren Magnesiumsalze.

Frage 230. Was ist über die Magnesiumsalze der Arsen- und Arsenigsäuren, der Antimon- und Borsäuren bemerkenswert?

Antwort. Einigermassen genauer untersucht sind nur die folgenden Salze:

a). von der **Orthoarsensäure** = H_3AsO_4:

das neutrale orthoarsensaure Magnesium . . . = $Mg_3As_2O_8$,

das einfachsaure orthoarsensaure Magnesium = $MgHAsO_4$,

das zweifachsaure orthoarsensaure Magnesium = $MgH_4As_2O_8$;

b). von der **Metaantimonsäure** = $HSbO_3$:

das neutrale metaantimonsaure Magnesium = $Mg(SbO_3)_2$;

c). von der **Metaborsäure** = HBO_2:

das neutrale metaborsaure Magnesium . . . = $Mg(BO_2)_2$.

1). Die drei **Magnesiumorthoarsenate**[1]) entstehen, wie die analogen Calciumverbindungen, durch doppelte Umsetzung zwischen Magnesiumsalzen und den entsprechenden neutralen, einfachsauren bezw. zweifachsauren orthoarsensauren Alkalien. Sie bilden weisse Pulver und sind in Wasser, mit Ausnahme des zweifachsauren Salzes, schwer löslich. Dieses und das einfachsaure Salz sind sehr unbeständig und gehen leicht in neutrales Salz über[2]).

2). **Metaantimonsaures Magnesium** = $Mg(SbO_3)_2$ ist durch Vermischen heissgesättigter Lösungen von Magnesiumsalz, z. B. Magnesiumsulfat mit metaantimonsaurem Kalium, dargestellt worden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$MgSO_4 + 2KSbO_3 = Mg(SbO_3)_2 + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Magnesium	Metaantimonsaures Kalium	Metaantimonsaures Magnesium	Kaliumsulfat

Erkl. 988. Das **Magnesiumammoniumdoppelsalz der Orthoarsensäure** bildet sich, wenn wässerige Lösungen von arsensauren Salzen mit Magnesiamixtur vermischt werden gemäss der Gleichung:

$$Na_3AsO_4 + MgSO_4 + NH_4Cl = MgNH_4AsO_4 + Na_2SO_4 + NaCl$$

Tertiäres orthoarsensaures Natrium	Schwefelsaures Magnesium	Chlorammonium	Magnesiumammoniumorthophosphat	Schwefelsaures Natrium	Chlornatrium

Dieses orthoarsensaure Salz entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem analogen Phosphat ($MgNH_4PO_4$), bildet mit 6 Molekülen Wasser eine kristallinische Masse, welche beim Erhitzen auf 100° bis auf $^1/_2$ Molekul das gesamte Kristallwasser verliert und in das Salz: $MgNH_4AsO_4 + ^1/_2 H_2O$ oder $2MgNH_4AsO_4 + H_2O$ übergeht. Es dient zur Bestimmung der arsensauren Salze bezw. aller derjenigen Arsenverbindungen, welche in Arsensäure überführbar sind. Man trocknet zu diesem Zweck den Niederschlag bei 100° und berechnet aus der Formel $MgNH_4AsO_4 + ^1/_2 H_2O$ die vorhandene Arsensäure- bezw. Arsenmenge. Man kann es durch Glühen nicht in Pyroarsenat überführen, da es hierbei teilweise reduziert wird.

Erkl. 989. Von der hypothetischen **Arsenigsäure**, der sog. **Metaarsenigsäure**, ist ein neutrales Salz = $Mg(AsO_2)_2$ noch nicht in reiner Form erhalten worden. Die beim Vermischen von Magnesiumsalz mit neutralem arsenigsaurem Natrium in wässeriger Lösung entstehenden Niederschläge bestehen aus wechselnden Mengen von Magnesiumoxyd und Arsentrioxyd. Aehnliche Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung bilden sich auch beim Digerieren von arseniger Säure (Arsenik) mit Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia). Alle diese Doppelverbindungen sind in Wasser völlig unlöslich, und auf dieser Eigenschaft der Magnesia usta, Arsentrioxyd in unlösliches Magnesiumsalz zu verwandeln, beruht die Anwendung derselben als Bestandteil des bei Arsenikvergiftungen gebräuchlichen Gegengiftes[1]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1960 Bd. I.

[1]) Siehe Erkl. 988. [2]) Siehe Erkl. 989.

Beim Erkalten fällt es in harten, glänzenden, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $Mg(SbO_3)_2 + 12H_2O$ aus; dasselbe lässt sich selbst durch Erhitzen auf 300° nicht in wasserfreies Salz überführen.

3). Das **metaborsaure Magnesium** = $Mg(BO_2)_2$ entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Magnesiumoxyd mit 3 Teilen Borsäure entsprechend der Gleichung:

$$MgO + 2H_3BO_3 = Mg(BO_2)_2 + 3H_2O$$

Magnesiumoxyd — Orthoborsäure — Metaborsaures Magnesium — Wasser

Dasselbe scheidet sich aus seinen wässerigen Lösungen in der Kälte als wasserhaltige Kristallmasse von der Zusammensetzung: $Mg(BO_2)_2 + xH_2O$ aus und ist in Wasser nahezu unlöslich. Ausser diesem borsauren Salz sind eine Reihe verschieden zusammengesetzter Magnesiumborate beschrieben, welche durch Zusammenschmelzen von Magnesiumoxyd mit Borsäure erhalten werden[1].

[1]) Siehe Erkl. 990.

Erkl. 990. Durch Zusammenschmelzen von Magnesia mit wechselnden Mengen Orthoborsäure sind entsprechend den Gleichungen:

$$3MgO + 2H_3BO_3 = Mg_3B_2O_6 + 3H_2O$$
$$3MgO + 4H_3BO_3 = Mg_3B_4O_9 + 6H_2O$$
$$3MgO + 8H_3BO_3 = Mg_3B_8O_{15} + 12H_2O$$

kompliziert zusammengesetzte Borate, die wechselnde Mengen von Magnesiumoxyd und Bortrioxyd enthalten, dargestellt worden. Sie bilden beim langsamen Erkaltenlassen der Schmelze eine strahlige, aus nadelförmigen Kristallen bestehende Masse, welche von Säuren erst in der Wärme gelöst wird. In die Reihe dieser Borate gehört auch der natürlich vorkommende Boracit, welcher sehr häufig den Gips (z. B. von Lüneburg) begleitet und eine Doppelverbindung von Magnesiumoctoborat mit Chlormagnesium = $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$ darstellt.

Er bildet entweder kleine reguläre Kriställchen mit sog. tetraedrisch-hemiëdrischer Ausbildung oder körnige bis dichte Knollen von wechselnder Grösse.

94). Ueber die Magnesiumsalze der Kieselsäuren.

Frage 231. Was ist über die kieselsauren Magnesiumsalze bemerkenswert?

Antwort. Auf künstlichem Wege ist nur das metakieselsaure Magnesium = $MgSiO_3$ dargestellt worden[1]). Dasselbe entsteht auf Zusatz einer wässerigen Auflösung von metakieselsaurem Natrium zu verdünnter Magnesiumsalzlösung im Sinne der Gleichung:

$$Na_2SiO_3 + MgSO_4 = MgSiO_3 + Na_2SO_4$$

Metakieselsaures Natrium — Schwefelsaures Magnesium — Metakieselsaures Magnesium — Natriumsulfat

Es scheidet sich zunächst als Gallerte aus, die beim Stehen kristallinisch wird und dann die Zusammensetzung: $3MgSiO_3 + 5H_2O$ besitzt. In Wasser ist es fast unlöslich, von konzentrierten Säuren wird es unter Abscheidung von Kieselsäure gelöst.

[1]) Siehe Erkl. 991.

Erkl. 991. Ueber die Legierung von Magnesium mit Silicium, das sog. Siliciummagnesium, vgl. Erkl. 2141 Bd. I.

Erkl. 992. Von den Magnesiametasilikat enthaltenden Mineralien resp. Gesteinen besitzen die folgenden hohe Wichtigkeit:

1). die zur Augitreihe gehörenden Mineralien und Gesteine von der allgemeinen Zusammensetzung: $MgSiO_3 + CaSiO_3$;

2). die Mineralien und Gesteine der Hornblendereihe von der allgemeinen Formel: $4MgSiO_3 + CaSiO_3$.

In den genannten Mineralien und Gesteinen können Magnesium und Calcium durch Eisen, Mangan und Aluminium zum Teil vertreten sein.

3). Der Asbest, welcher wegen seiner überaus vielseitigen Anwendung (zur Darstellung unverbrennlicher Gewebe, von säurebeständigem

Papier, von gleichfalls gegen Säuren beständiger Pappe, sog. Asbestpapier und -pappe für Laboratorienzwecke) wichtig ist und eine äusserst feinfaserige Hornblendevarietät darstellt.

Von der Orthokieselsäure leitet sich der rhombisch kristallisierende, durch seinen Formenreichtum ausgezeichnete Olivin = Mg_2SiO_4 ab, aus welchem infolge von Zersetzung (unter Wasseraufnahme) die wegen ihrer vielseitigen technischen Verwendung wichtigen Mineralien: Serpentin ($H_2Mg_3Si_2O_8 + H_2O$), Talk ($H_2Mg_3Si_4O_{12}$) und Meerschaum ($Mg_2Si_3O_8 + 4H_2O$) entstanden ist.

Natürlich kommt das metakieselsaure Magnesium[1]) in einer grossen Reihe weitverbreiteter Mineralien und Gesteine vor.

[1]) Siehe Erkl. 992.

Anhang.

Anmerkung 4. Das Magnesium, welches, wie es bis vor Kurzem allgemein üblich war, im Vorhergehenden mit den Metallen: Baryum, Strontium und Calcium in eine Gruppe gestellt worden ist, unterscheidet sich in gewissen Punkten nicht wesentlich von den genannten drei Elementen. Dahin gehören vor allem:

1). die Eigenschaft des metallischen Magnesiums, das Wasser selbst bei Siedehitze nur äusserst schwer zu zersetzen;

2). die Löslichkeit des Magnesiumsulfats in Wasser, während Baryumsulfat darin absolut unlöslich ist und Strontium- und Calciumsulfat nur sehr schwer löslich sind.

In der That zeigt das Magnesium gewisse Aehnlichkeiten mit den Elementen: Beryllium, Zink und Cadmium, welche gleichfalls das Wasser nicht zu zersetzen vermögen, deren Sulfate ebenfalls leicht in Wasser löslich sind. Ein verwandtschaftlicher Charakter spricht sich ferner in dem Isomorphismus der meisten Verbindungen dieser obigen drei Elemente mit denen des Magnesiums aus. Daher wird — namentlich unter Zugrundelegung des sog. natürlichen oder periodischen Systems der Elemente — das Magnesium jetzt vielfach von den Erdalkalimetallen getrennt und mit Beryllium, Zink und Cadmium in eine Gruppe (sog. Magnesiumgruppe) gestellt.

Im vorliegenden Werke ist die ältere Einteilung beibehalten, da sie augenblicklich noch die am meisten gebräuchliche ist.

c). Ueber die Metalle der eigentlichen Erden im allgemeinen.

Frage 232. Durch welche allgemeinen Eigenschaften sind die Metalle der eigentlichen Erden ausgezeichnet?

Antwort. Die Metalle der eigentlichen Erden[1]), welche mit Ausnahme des Aluminiums und Berylliums in metallischem Zustand (als Elemente) nicht eingehend untersucht sind, besitzen im allgemeinen ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser und vermögen letzteres

[1]) Siehe Erkl. 993, Antw. auf Frage 5 und Erkl. 14.

Erkl. 993. Zu den Metallen der eigentlichen Erden gehören die Elemente: Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Scandium, Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium, Thorium, Cerium, Lanthan und Didym. Von allgemeinerer Wichtigkeit ist zur Zeit nur das Aluminium, höchstens noch

das Beryllium, während die übrigen infolge ihres selteneren Vorkommens und ihrer oft schwierig zu bewerkstelligenden Abscheidung weniger Bedeutung in praktischer Hinsicht besitzen.

Mit den Erdmetallen stehen sie in gewissen Beziehungen, wohin namentlich die Eigenschaft der Oxyde, weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff reduzierbar zu sein, gehört.

bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen. Ihre Sauerstoffverbindungen, welche als eigentliche „Erden“ bezeichnet werden, und die ihnen entsprechenden Hydroxydverbindungen sind in Wasser absolut unlöslich. Letztere setzen sich — ähnlich den Alkali- und Erdalkalihydraten — mit Säuren zu Salzen um, besitzen aber gleichzeitig ausser diesem basischen auch sauren Charakter, indem sie bei der Behandlung mit starken Basen ebenfalls in Salze überzugehen vermögen.

I. Ueber das Aluminium.

Symbol = Al. Atomgewicht = 27,0. Dreiwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Aluminiums im allgemeinen.

Frage 233. Wie wird metallisches Aluminium gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Erkl. 994. Der Name „Aluminium“ stammt von der lateinischen Bezeichnung „alumen“ für Alaun, jenes aus schwefelsaurem Aluminium und schwefelsaurem Kalium bestehende, seit den ältesten Zeiten bereits bekannte Doppelsalz. Das diesem zu Grunde liegende Oxyd (Erde) wurde Alaunerde genannt. Als nach *Davys* Entdeckung, dass die Erden Oxyde seien, im Jahre 1817 *Wöhler* zuerst durch Einwirkung von Natrium auf die aus dem Alaun bezw. der Alaunerde darstellbare Chlorverbindung (nach jetziger Bezeichnungsweise: Aluminiumchlorid = Al_2Cl_6) ein Metall erhielt, welches durch veschiedene chemische Prozesse sich in die sogen. Alaunerde wieder zurückverwandeln liess, wurde dieses Metall als Aluminium bezeichnet, um die nahe Beziehung zur Alaunerde auszudrücken. Für letztere kam dann später der jetzt noch allgemein gebräuchliche Name „Thonerde“ auf.

Erkl. 995. Das Aluminium gehört zu den auf unserer Erde am weitesten verbreiteten Metalle, findet sich aber nie frei, sondern stets in Verbindungen und zwar vorwiegend sauerstoffhaltigen, weit seltener als Fluorid. Als Oxyd bildet es die ausgezeichnet (rhomboedrisch) kristallisierenden, zu den geschätztesten Edelsteinen zählenden Mineralien: Korund, Rubin und Sapphir, ferner den als Schleifmaterial benutzten, nicht deutlich kristallisierenden Smirgel. Wasserhaltige Aluminiumhydroxyde von verschiedener Zusammensetzung sind die Mineralien: Diaspor ($H_2Al_2O_4$), Gibbsit ($H_6Al_2O_6$) und der letzterem ähnliche, meist eisenhaltige

Antwort. Metallisches Aluminium [1]) lässt sich darstellen:

1). durch Glühen von Aluminiumchlorid mit metallischem Natrium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al_2Cl_6} + \underset{\text{Natrium}}{6\,Na} = \underset{\text{Aluminium}}{2\,Al} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl}$$

2). auf ähnliche Weise unter Anwendung des Doppelsalzes von Chloraluminium mit Chlornatrium, welches beim Glühen mit Natriummetall leichter als Aluminiumchlorid allein im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumnatriumchlorid}}{(Al_2Cl_6 + 2\,NaCl)} + \underset{\text{Natrium}}{6\,Na} = \underset{\text{Aluminium}}{2\,Al} + \underset{\text{Chlornatrium}}{8\,NaCl}$$

unter Abscheidung von metallischem Aluminium zersetzt wird.

Das Aluminium [2]) ist ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall vom spezifischen Gewicht 2,583. Es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und in äusserst dünne Blättchen

---

[1]) Siehe Erkl. 994.
[2]) „ „ 995.

Bauxit ($H_6Al_2O_6 + H_6Fe_2O_6$). Am wichtigsten sind jedoch die kieselsauren Salze des Aluminiums, welche als solche (einfache Thonerdesilikate) natürlich vorkommen in den Mineralien: Cyanit oder Disthen, Andalusit und Chiastolith von der gleichen Zusammensetzung: Al_2SiO_5 oder in Verbindung mit Alkali- und Erdalkalisilikaten die grosse Gruppe der fast überall als Mineralien oder Gesteine vorkommenden zusammengesetzten Thonerdesilikate bilden, zu denen hauptsächlich die eigentlichen Feldspate (z. B. Kalifeldspat = $KAlSi_3O_8$, Natronfeldspat = $NaAlSi_3O_8$), die zahlreichen Mischfeldspate (wie Labrador = $NaAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_6O_{16}$), ferner die weitverbreiteten Vertreter der Glimmergruppe gehören. Das bei der Zersetzung dieser feldspathaltigen Mineralien und Gesteine entstehende Produkt — der sog. Thon — ist gleichfalls ein wasserhaltiges Thonerdesilikat von der Zusammensetzung: $H_2Al_2Si_2O_8$. Von einiger Bedeutung ist auch der auf Island in gewaltigen Ablagerungen vorkommende Kryolith, die Doppelverbindung von Aluminium- und Natriumfluorid ($Al_2Fl_6 + 6NaFl$), welche auf Soda verarbeitet wird. In natürlichen Wassern finden sich häufiger, stets aber nur äusserst geringe Mengen von Thonerde, gewisse Pflanzenaschen enthalten von letzterer gleichfalls nur unbedeutende Spuren, und im tierischen Organismus sind bis jetzt Aluminiumverbindungen überhaupt noch nicht nachgewiesen.

Erkl. 996. Das ausgehämmerte und zu dünnem Blech ausgewalzte Aluminium führt im Handel die Bezeichnung: Blattaluminium. In dieser Form wird das Aluminium beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre in Oxyd verwandelt; auch vermag das Blattaluminium bei höherer Temperatur leicht zersetzend auf Wasser einzuwirken, indem es unter Wasserstoffentwickelung in Aluminiumhydroxyd bezw. Aluminiumoxyd übergeführt wird.

Erkl. 997. Hinsichtlich der Verwendung des Aluminiums sei erwähnt, dass die bei seiner Entdeckung allgemein ausgesprochenen grossen Hoffnungen nur zum Teil in Erfüllung gegangen sind. Neben einer Zahl von Vorzügen, die es z. B. dem Silber gegenüber besitzt (wie grössere Leichtigkeit, Beständigkeit an schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, bedeutende Härte, Festigkeit und Elasticität seiner Legierungen) besitzt es verschiedene Nachteile, die einer allgemeinen Benutzung hinderlich gewesen sind. Dahin gehören vor allem die geringe Widerstandsfähigkeit gegen gewisse chemische Reagentien (Alkalilaugen und Säuren), die Verminderung seiner Güte durch selbst nur in Spuren beigemengte, von der Fabrikation herrührende, nur schwer zu beseitigende Verunreinigungen und vor allem der relativ hohe Preis desselben.

Immerhin findet dieses „Metall aus Lehm".

auswalzen [1]). In der Rotglut schmilzt es, ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei höherer nur wenig, und in kompakten Massen wird es selbst beim Schmelzen nur sehr oberflächlich oxydiert [1]). Dasselbe vermag, wofern es nicht in Form des sog. Blattaluminiums [1]) verwandt wird, selbst bei höherer Temperatur Wasser nicht zu zersetzen. Von Salzsäure, sowohl verdünnter als konzentrierter, wird es gemäss der Gleichung:

$$2\,Al + 6\,HCl = Al_2Cl_6 + 3\,H_2$$

Aluminium	Chlorwasserstoffsäure	Aluminiumchlorid	Wasserstoff

unter lebhafter Wasserstoffentwickelung aufgelöst, indem eine Lösung von Aluminiumchlorid entsteht. Von Sauerstoffsäuren wird es entweder gar nicht oder erst in der Wärme verändert; während es von konzentrierter Salpetersäure nicht im Geringsten angegriffen wird, zersetzt es verdünnte Schwefelsäurelösungen zwar, aber erst bei längerem Erhitzen, unter Wasserstoffentwickelung. Von festen Alkalien wird es selbst bei anhaltendem Schmelzen nicht verändert, in verdünnter wässeriger Kali- und Natronlauge löst es sich dagegen leicht auf, indem gemäss der Gleichung:

$$2\,Al + 6\,KOH = 2\,Al(OK)_3 + 3\,H_2$$

Aluminium	Kaliumhydroxyd	Kaliumaluminat	Wasserstoff

Wasserstoff in Freiheit gesetzt und lösliches Alkalialuminat gebildet wird. Salmiakgeist verhält sich ähnlich, wirkt aber bedeutend schwächer.

Es vereinigt sich ferner mit verschiedenen Metallen zu sog. Legierungen, von denen namentlich die mit Kupfer Wichtigkeit besitzt („Aluminiumbronze").

Das metallische Aluminium findet — hauptsächlich wegen seiner Beständigkeit an der Luft und seines schönen Glanzes — vielfache Anwendung [2]) in der Schmuckwarenfabrikation [3]), ferner als Legierung

[1]) Siehe Erkl. 996.
[2]) „ „ 997.
[3]) „ „ 998.

mit Kupfer [sog. Aluminiumbronze [1])] oder Silber zur Herstellung von Wagebalken für bessere physikalische und chemische Wagen, bei der Anfertigung verschiedener physikalischer Instrumente (z. B. für Fassungen an Fernröhren, Operngläsern etc.) und besonders als Material für Uhrgehäuse und Uhrfedern [2]).

[1]) Siehe Erkl. 999.
[2]) „ „ 1000.

wie man es anfänglich nannte, eine ausgedehnte Verwendung.

Erkl. 998. Zu Schmuckwaren ist das Aluminium auch wegen seiner angenehm matten Farbe, seiner Leichtigkeit, Gussfähigkeit, Geschmeidigkeit und Fähigkeit der Ciselierung geeignet, so dass es als Ersatz für Silber vielfach benutzt wird.

Erkl. 999. Die unter dem Namen Aluminiumbronze bekannte Legierung wird durch Zusammenschmelzen von 5—10 Teilen Aluminium mit 95—90 Teilen Kupfer erhalten, besitzt goldgelbe Farbe, läuft selbst in der Glühhitze nicht an und hat wegen ihrer schätzenswerten Eigenschaften in neuerer Zeit besonders in der Uhrenindustrie eine vielseitige Verwendung gefunden.

Ausser zur Herstellung chemisch-physikalischer Instrumente dient das Aluminium auch zu chirurgischen Zwecken, z. B. zur Anfertigung von Arm- und Beinschienen.

Erkl. 1000. Trotz der unzähligen Versuche, das Aluminiummetall auf ähnlich einfachem Wege darzustellen, wie etwa die Metalle bei der hüttenmännischen Gewinnung, existiert zur Zeit noch kein wirklich rentables Verfahren, so dass der Preis des Aluminiums ein ziemlich hoher geblieben ist.

Die einzige Fabrik, welche augenblicklich Aluminium im Grossen fabriziert, ist die von Merle & Co. in Salindres bei Alais, von welcher jährlich ca. 2400 Kilo produziert werden; die Société Anonyme de l'Aluminium verarbeitet hauptsächlich dieses Rohprodukt weiter auf Handelsware.

95). Ueber die Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff, das Aluminiumoxyd.

Frage 234. Was ist über die Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des Aluminiumoxyds zu bemerken?

Antwort. Das auch Thonerde genannte Aluminiumoxyd = Al_2O_3, welches die einzig bis jetzt bekannte Sauerstoffverbindung des Aluminiums bildet und in der Natur weit verbreitet vorkommt [1]), lässt sich künstlich durch Glühen von Aluminiumhydroxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al_2(OH)_6} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

darstellen.

[1]) Siehe Erkl. 1001.

Erkl. 1001. Das natürliche Aluminiumoxyd, aus welchem die hexagonal-rhomboedrisch kristallisierenden Mineralien: Rubin (rot), Saphir (blau) und der durch Eisen meist verunreinigte Korund (braun), ferner der stets neben Eisenoxyd noch Siliciumdioxyd enthaltende Smirgel bestehen, ist durch seine hohe Härte, welche der des Diamants nahekommt, ausgezeichnet. Vermöge derselben gehören die ersten beiden zu den am meisten geschätzten Edelsteinen, welche hauptsächlich in Indien und Ceylon im Sande der Flüsse gefunden werden. Wegen der Härte lässt sich der zu diesem Zweck meist pulverisierte und geschlämmte Smirgel als solcher oder in Form von Smirgel-

papier zum Schleifen und Polieren verwenden. Der Smirgel wird hauptsächlich von Kleinasien, der Insel Naxos oder aus dem Staate Massachusetts in Nordamerika importiert, wo sich derselbe in grossen kristallinischen Massen weit verbreitet findet.

Erkl. 1002. Um ganz reines Aluminiumoxyd zu gewinnen, geht man zweckmässig von dem durch Umkristallisieren leicht rein zu erhaltenden Ammoniumalaun aus, welcher ein wasserhaltiges Doppelsalz von der Zusammensetzung: $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ darstellt. Beim Erhitzen wird er zunächst wasserfrei, und dieses wasserfreie Doppelsalz zersetzt sich beim starken Glühen gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4}_{\text{Ammoniumalaun}} = \underset{\substack{\text{Aluminium-}\\\text{oxyd}\\\text{(Thonerde)}}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{trioxyd}}}{4SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in Aluminiumoxyd, welches wegen seiner Nichtflüchtigkeit zurückbleibt, während die übrigen Bestandteile des Alauns in Form gewisser stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte — herrührend von der Einwirkung des Ammoniaks auf Schwefeltrioxyd bezw. von der Unbeständigkeit des Ammonsulfats — entweichen.

Auch durch Glühen von Aluminiumsulfat mit Soda lässt sich entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{saures}\\\text{Aluminium}}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{karbonat}}}{3Na_2CO_3} = \underset{\substack{\text{Aluminium-}\\\text{oxyd}}}{Al_2O_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{sulfat}}}{3Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2}$$

Aluminiumoxyd in reiner Form gewinnen. Nur hinterbleibt hier die Thonerde mit Natriumsulfat gemengt, welches aber durch Ausziehen mit heissem Wasser leicht entfernt werden kann.

Erkl. 1003. Eine zum Nachweis von Thonerde vorteilhaft benutzte, äusserst scharfe Reaktion ist die folgende:

Man betupft das amorphe, aus Aluminiumverbindungen künstlich erhaltene Aluminiumoxyd mit einem Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul und glüht dasselbe am besten im Oehr eines Platindrahts. Die Masse schmilzt alsdann zu einem intensiv blau gefärbten Glas. Die hier auftretende Farbe ist auf das Entstehen von sog. *Thénard*schem Blau oder Kobaltultramarin zurückzuführen, das gemäss der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Aluminium-}\\\text{oxyd}}}{Al_2O_3} + \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\\text{saures}\\\text{Kobaltoxydul}}}{Co(NO_3)_2} = \underset{\substack{\text{Kobaltalumi-}\\\text{nat (Thénards}\\\text{Blau)}}}{Al_2CoO_4} + \underset{\substack{\text{Stick-}\\\text{oxyd}}}{2NO} + \underset{\substack{\text{Sauer-}\\\text{stoff}}}{3O}$$

unter Stickstoffoxyd- und Sauerstoffentwickelung gebildet wird. Gleichen Ursprungs soll die Farbe des Saphirs sein und in ähnlicher Weise die des Rubins durch Spuren eines Chromaluminats bedingt sein.

Dieses künstliche Aluminiumoxyd bildet ein weisses amorphes Pulver [1]), welches im heftigsten Ofenfeuer unschmelzbar ist, im Knallgasgebläse aber zu einem klaren Glas schmilzt. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; von konzentrierten Säuren, z. B. Salzsäure, wird es nur dann gelöst, wenn es durch gelindes Glühen des Hydrats gewonnen worden ist, also weniger dichte Beschaffenheit besitzt, während durch starkes Glühen von Thonerdehydrat dargestelltes, dementsprechend dichteres und härteres Oxyd auch gegen konzentrierte Säuren beständig ist. Die Löslichkeit der Thonerde in wässerigen Alkalien ist gleichfalls abhängig von der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Oxyds. Beim Zusammenschmelzen mit festen Alkalien wird es in lösliches Aluminat verwandelt gemäss der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Aluminium-}\\\text{oxyd}\\\text{(Thonerde)}}}{Al_2O_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{hydroxyd}}}{6KOH} = \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{aluminat}}}{Al_2(OK)_6} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Von Chlorgas allein wird es selbst bei höherer Temperatur nicht zersetzt, erst unter gleichzeitiger Mitwirkung von Kohle lässt es sich im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Aluminium-}\\\text{oxyd}}}{Al_2O_3} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{stoff}}}{3C} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl_2} = \underset{\substack{\text{Aluminium-}\\\text{chlorid}}}{Al_2Cl_6} + \underset{\text{Kohlenstoffmonoxyd}}{3CO}$$

in Chlorid überführen, wobei der abgeschiedene Sauerstoff als Kohlenoxyd entweicht [2]).

Das Aluminiumoxyd bildet hauptsächlich das Material bei der Fabrikation von Chloraluminium und wird künstlich für diesen Zweck vielfach dargestellt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1002.
[2]) „ „ 1003.

96). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und Wasserstoff, die Aluminiumhydroxyde.

Frage 235. Was ist über die Aluminiumhydroxyde zu bemerken?

Antwort. Es sind folgende Aluminiumhydroxyde oder Aluminiumhydrate (Thonerdehydrate) bekannt:

a). $Al_2(OH)_6$ = Aluminiumhexahydrat,
b). $Al_2O(OH)_4$ = Aluminiumtetrahydrat,
c). $Al_2O_2(OH)_2$ = Aluminiumdihydrat.

1). Das **Aluminiumhexahydrat** = $Al_2(OH)_6$, welches sich auch natürlich [1]) findet, kann kristallisiert und amorph auf künstlichem Wege dargestellt werden.

a). In kristallisierter Form wird es gewonnen, wenn man Blattaluminium [2]) mit Wasserstoffhyperoxydlösung übergiesst, gemäss der Gleichung:

$$2\,Al + 3\,H_2O_2 = Al_2(OH)_6$$
Aluminium, Wasserstoffsuperoxyd, Aluminiumhexahydrat

oder, wenn Aluminiumamalgam längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt, wobei ersteres im Sinne der Gleichung:

$$(Hg + Al_2) + 6\,H_2O = Al_2(OH)_6 + Hg + 3\,H_2$$
Aluminiumamalgam, Wasser, Aluminiumhexahydrat, Quecksilber, Wasserstoff

unter Wasserstoffentwickelung in Hexahydrat übergeht, während metallisches Quecksilber sich abscheidet.

Dasselbe [3]) kristallisiert in durchsichtigen Blättchen und wird — infolge seiner dichteren kristallinischen Beschaffenheit — von Säuren und Alkalien nur schwer gelöst.

b). In amorpher Form wird das Hexahydrat erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Chloraluminium [4]) mit Salmiakgeist versetzt, wobei entsprechend der Gleichung:

Erkl. 1004. Thonerdehydrate von nebenstehender Zusammensetzung finden sich in der Natur sehr verbreitet. So bildet das (normale) Hexahydrat den monoklin kristallisierenden Gibbsit oder Hydrargillit, das Tetrahydrat den Bauxit von der Zusammensetzung: $3\,Al_2O(OH)_4 + Fe_2O(OH)_4$ und schliesslich das Dihydrat den rhombischen Diaspor = $Al_2O_2(OH)_2$.

Erkl. 1005. Das frischgefällte, gut ausgewaschene und noch feuchte normale Hydrat $Al_2(OH)_6$ besitzt die Eigenschaft, in Lösungen von Aluminiumchlorid oder essigsaurem Aluminium sich leicht aufzulösen. Unterwirft man eine so gewonnene Lösung von gelatinösem Hydrat der Dialyse [1]), so diffundiert das kristalloide Aluminiumsalz durch das Pergament hindurch, während in dem Dialysator eine reine wässerige Lösung des colloiden Hexahydrats zurückbleibt. Derartige Lösungen lassen sich, falls ihr Gehalt an Thonerde 0,5 % nicht übersteigt, unverändert kochen; stärkere Lösungen werden indessen beim Erwärmen sofort zersetzt, indem gewöhnliches gelatinöses, unlösliches Hydrat sich abscheidet. Charakteristisch ist aber für jene Lösungen die Eigenschaft, dass dieselben auf Zusatz äusserst minimaler Spuren von Säuren und Salzen sofort coagulieren, d. h. sich unter Abscheidung von unlöslichem Hydrat zersetzen. Wohl zu beachten ist ferner, dass derartige Lösungen schwach alkalische Reaktion besitzen, weil daraus hervorgeht, dass dieses Aluminiumhydrat neben Säureeigenschaften, die sich durch die Löslichkeit desselben in Alkalien zu erkennen geben, auch basische Natur besitzt, d. h. mit Säuren unter Salzbildung sich zu vereinigen vermag, ähnlich den Erdalkali- und Alkalihydraten.

Erkl. 1006. Wässerige Lösungen von Chloraluminium lassen sich schnell bereiten, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Aluminium mit Chlorbaryumlösung so lange versetzt, als sich entsprechend der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,BaCl_2 = Al_2Cl_6 + 3\,BaSO_4$$
Schwefelsaures Aluminium, Chlorbaryum, Aluminiumchlorid, Schwefelsaures Baryum

noch schwefelsaures Baryum ausscheidet. Man filtriert letzteres ab und erhält in einfacher Weise eine wässerige Auflösung von Chloraluminium.

[1]) Siehe Erkl. 2201 Bd. I.

[1]) Siehe Erkl. 1004.
[2]) „ „ 996.
[3]) „ „ 1005.
[4]) „ „ 1006.

Erkl. 1007. Hinsichtlich der Anwendung des Aluminiumhydroxyds in der Färberei als sog. Beizmittel sei erwähnt, dass man meistens die zu färbenden Gewebe, Garne u. s. w. mit essigsaurem Aluminium zunächst tränkt, dann mittelst Wasserdampf erhitzt. Dadurch wird das nur wenig beständige essigsaure Salz gemäss der Gleichung:

$$Al_2(C_2H_3O_2)_6 + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6C_2H_4O_2$$

Essigsaures Aluminium — Wasser — Aluminiumhydrat — Essigsäure

unter Bildung von flüchtiger Essigsäure in Aluminiumhydrat verwandelt, welches sich auf und in der Faser niederschlägt und fest daran haftet. Lässt man dann diese gebeizte Ware die Farbstofflösung passieren, so wird der Farbstoff vermittelst des Hydrats auf der Faser befestigt („fixiert").

Erkl. 1008. Ein lösliches Thonerdehydrat von der Zusammensetzung des Tetrahydrats = $Al_2O(OH_4)$ lässt sich in der Weise gewinnen, dass man eine verdünnte wässerige Lösung von neutralem essigsaurem Aluminium kurze Zeit kocht. Gemäss der Gleichung:

$$Al_2(C_2H_3O_2)_6 + H_2O = Al_2O(C_2H_3O_2)_4 + 2C_2H_4O_2$$

Neutrales essigsaures Aluminium — Wasser — Basisches essigsaures Aluminium — Essigsäure

scheidet sich hierbei unter Abspaltung von Essigsäure schwerlösliches basisches Aluminiumacetat aus. Dieses löst sich bei längerem Kochen in der ungefähr 200fachen Menge Wasser und die so gewonnene Lösung wird durch etwa 10stündiges Erhitzen in geschlossenen Gefässen bei Wasserbadtemperatur vollständig zersetzt, indem neben freiwerdender Essigsäure im Sinne der Gleichung:

$$Al_2O(C_2H_3O_2)_4 + 4H_2O = Al_2O(OH)_4 + 4C_2H_4O_2$$

Basisches essigsaures Aluminium — Wasser — Aluminiumtetrahydrat — Essigsäure

Aluminiumtetrahydrat gebildet wird, welches gelöst bleibt. Diese Lösung von sog. Metathonerdehydrat reagiert nach dem Abdestillieren der flüchtigen, bei der Reaktion entstehenden Essigsäure neutral und lässt sich, ohne zu koagulieren, bei Wasserbadtemperatur zu einem Sirup eindampfen, welcher die Zusammensetzung des Tetrahydrats besitzt. Durch Säuren, Alkalien und Salze werden jedoch Lösungen dieser Metathonerde mehr oder weniger leicht zum Gelatinieren gebracht. Die gleiche Wirkung erzeugen organische Farbstoffe, ohne dass Lackbildung eintritt.

Auch dieses Hydrat wird bei beginnender Rotglut unter Wasserverlust in amorphes Aluminiumoxyd übergeführt.

Erkl. 1009. Die Salze der Aluminiumhydrate, die sog. Aluminate, entstehen im allgemeinen beim Schmelzen von amorphem Aluminiumoxyd

$$Al_2Cl_6 + 6(NH_3 + H_2O) = Al_2(OH)_6 + 6NH_4Cl$$

Aluminiumchlorid — Salmiakgeist — Aluminiumhexahydrat — Chlorammonium (Salmiak)

Umsetzung zu Hexahydrat und Ammoniumchlorid stattfindet.

Hierbei scheidet sich dasselbe als durchscheinende Gallerte aus, welche bei vorsichtigem Trocknen oder bei starker Kälte in ein weisses, trockenes Pulver übergeht. In Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkalien und denjenigen Säuren, welche lösliche Aluminiumsalze liefern, leicht löslich. Indessen wird es bei längerem Aufbewahren, als trockenes Pulver und auch als Gallerte unter Wasser, absolut unlöslich. Schon über Schwefelsäure im Exsikkator verliert es langsam, schneller bei 100°, einen Teil seines Wassers und beim Erwärmen auf 300° wird es gemäss der Gleichung:

$$Al_2(OH)_6 = Al_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$$

Aluminiumhexahydrat — Aluminiumdihydrat — Wasser

vollständig unter Austritt zweier Molekule Wasser in Dihydrat verwandelt.

Wie alle gefällten unlöslichen bezw. schwer löslichen Thonerdehydrate [1]) besitzt es die Eigenschaft, organische Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen und damit gefärbte, amorphe Verbindungen zu liefern, welche als Thonerdelacke bezeichnet werden. Darauf beruht auch die Anwendung der Thonerdehydrate in der Färberei als Beizmittel [2]).

2). Das **Aluminiumtetrahydrat** [2]) = $Al_2O(OH)_4$ scheidet sich auf Zusatz von Salmiaklösung zu den wässerigen Auflösungen der sog. Alkalialuminate, z. B. aus Natriumaluminat, im Sinne der folgenden Gleichung aus:

$$Al_2(ONa)_6 + 6NH_4Cl = Al_2O(OH)_4 + H_2O + 6NaCl + 6NH_3$$

Natriumaluminat — Chlorammonium (Salmiak) — Aluminiumtetrahydrat — Wasser — Chlornatrium — Ammoniak

---

[1]) Siehe Erkl. 1007.
[2]) „ „ 1008.

mit Aetzalkalien bezw. mit Metalloxyden, im letzteren Falle am leichtesten unter Zusatz von Bortrioxyd.

Nach den angewandten Mengen der Reagentien entstehen hierbei Verbindungen der Formeln: $Al_2(Om)_6$, $Al_2O(Om)_4$ und $Al_2O_2(Om)_2$, in welchen m einwertige Metalle bedeutet.

Das Natriumaluminat von der Zusammensetzung $Al_2(ONa)_6$ entsteht beim Verschmelzen von 1 Molekul amorphem Aluminiumoxyd mit 6 Molekulen Natriumhydrat entsprechend der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 6NaOH = Al_2(ONa)_6 + 3H_2O$$

Aluminiumoxyd, Natriumhydroxyd, Hexanatriumaluminat, Wasser

und bei Verwendung von nur 4 Molekulen Aetznatron wird gemäss der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 4NaOH = Al_2O(ONa)_4 + 2H_2O$$

Aluminiumoxyd, Natriumhydroxyd, Tetranatriumaluminat, Wasser

Tetranatriumaluminat erhalten, während das Dinatriumaluminat sich am einfachsten durch Zusammenschmelzen von 1 Molekul Aluminiumoxyd mit 1 Molekul Soda erhalten lässt gemäss der Gleichung:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = Al_2O_2(ONa)_2 + CO_2$$

Aluminiumoxyd, Natriumkarbonat, Dinatriumaluminat, Kohlendioxyd

Die Alkalialuminate lösen sich sämtlich in Wasser und zwar die Hexaverbindungen am leichtesten, die Tetraverbindungen und Diverbindungen schwerer, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass letztere beide unter Wasseraufnahme erst in Derivate des Aluminiumhexahydrats übergehen gemäss den Gleichungen:

$$Al_2O(ONa)_4 + H_2O = Al_2(ONa)_4(OH)_2$$

Tetranatriumaluminat, Wasser, Leichtlösliches wasserhaltiges Tetranatriumaluminat

$$Al_2O_2(ONa)_2 + 2H_2O = Al_2(ONa)_2(OH)_4$$

Dinatriumaluminat, Wasser, Leichtlösliches wasserhaltiges Dinatriumaluminat

Die wässerigen Lösungen der Alkalialuminate reagieren stark alkalisch, werden aber von Kohlendioxyd bereits unter Abscheidung von Thonerdehydrat gleichfalls durch Einwirkung von stärkeren Säuren sowie von Ammoniaksalzen zerlegt.

Wichtig sind ferner die auch natürlich vorkommenden Aluminate des Magnesiums, Berylliums, Zinks, Mangans und Eisens. Dahin gehören z. B. der Spinell = $Al_2O_2(O_2Mg)$, der Chrysoberyll = $Al_2O_2(O_2Be)$, Gahnit = $Al_2O_2(O_2Zn)$ u. s. w.

und lässt sich auch durch vorsichtiges Trocknen des Hexahydrats bei 100° gemäss der Gleichung:

$$Al_2(OH)_6 = Al_2O(OH)_4 + H_2O$$

Aluminiumhexahydrat, Aluminiumtetrahydrat, Wasser

gewinnen.

Auf einem dieser Wege dargestellt bildet es eine fast pulverige, nur schwach gelatinöse Masse, die im übrigen dem Hexahydrat gleicht.

3). Das **Aluminiumdihydrat** = $Al_2O_2(OH)_2$ entsteht auf künstlichem Wege nach *Mitscherlich*, wenn das gewöhnliche Hexahydrat in Glasröhren eingeschmolzen und längere Zeit erhitzt wird. Die Bildung desselben verläuft entsprechend der Gleichung:

$$Al_2(OH)_6 = Al_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$$

Aluminiumhexahydrat, Aluminiumdihydrat, Wasser

Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Säuren und Alkalien nur sehr schwer lösliches Pulver [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1009.

97). Ueber die Verbindung des Aluminiums mit Stickstoff und Sauerstoff.

Frage 236. Was ist von den salpetersauren Aluminiumsalzen zu bemerken?

Antwort. Von Aluminiumsalzen[1]) der Stickstoffsäuren ist nur eins, nämlich das **salpetersaure Aluminium** $= Al_2(NO_3)_6$ bekannt.

Dieses bildet sich beim Auflösen von gelatinösem Aluminiumoxyd in Salpetersäure gemäss der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 6HNO_3 = Al_2(NO_3)_6 + 3H_2O$$

Aluminiumoxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Aluminium — Wasser

und hinterbleibt beim Verdampfen der so entstandenen wässerigen Lösung in rhombischen, flachen, äusserst zerfliesslichen Prismen von der Zusammensetzung: $Al_2(NO_3)_6 + 18H_2O$. In Wasser und Alkohol sind dieselben leicht löslich und schmelzen bei 70°. Das neutrale Salz vermag in wässeriger Lösung noch Aluminiumoxyd aufzulösen, indem basische[2]) Salze entstehen.

Erkl. 1010. Die Aluminiumsalze sind in Wasser teils löslich, teils unlöslich. Erstere, d. h. die in Wasser löslichen Aluminiumsalze besitzen allgemein saure Reaktion und süsslichen, adstringierenden Geschmack.

Erkl. 1011. Von den basisch-salpetersauren Salzen ist eines näher untersucht, nämlich das von der Zusammensetzung: $Al_4O_3(NO_3)_6 = Al_2(NO_3)_6 + Al_2O_3$. Dasselbe bildet sich bei anhaltendem Erhitzen des neutralen Salzes im Wasserbade unter Abspaltung von 3 Molekulen Stickstoffpentoxyd aus 2 Molekulen neutralem Salz entsprechend der Gleichung:

$$2Al_2(NO_3)_6 = Al_4O_3(NO_3)_6 + 3N_2O_5$$

Neutrales Aluminiumnitrat — Basisches Aluminiumnitrat — Stickstoffpentoxyd

Für die Salze des Aluminiums ist ganz besonders die leichte Umwandlung in basische Salze charakteristisch. Von den kohlensauren Salzen des Aluminiums sind überhaupt keine neutralen Salze bekannt und die nur bei sehr niederer Temperatur beständigen basischen Salze sind in ihrer Zusammensetzung nicht konstant, daher auch wenig untersucht.

[1]) Siehe Erkl. 1010.
[2]) „ „ 1011.

98). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit den Halogenen, die Haloidsalze des Aluminiums.

Frage 237. Was ist über die halogenwasserstoffsauren Aluminiumsalze bemerkenswert?

Antwort. In gleicher Weise wie von den Alkali- und Erdalkalimetallen sind auch vom Aluminium sämtliche vier Haloidsalze bekannt:

a). Chloraluminium $= Al_2Cl_6$,
b). Bromaluminium $= Al_2Br_6$,
c). Jodaluminium $= Al_2J_6$,
d). Fluoraluminium $= Al_2Fl_6$.

1). Das **Chloraluminium** oder Aluminiumchlorid $= Al_2Cl_6$ entsteht[1]):

a). beim Lleiten von Chlor über erhitztes Aluminium im Sinne der Gleichung:

Erkl. 1012. Wässerige Lösungen von Aluminiumchlorid entstehen ferner beim Auflösen von metallischem Aluminium oder Aluminiumhydroxyden in Chlorwasserstoffsäure.

Erkl. 1013. Die technische Darstellung von Aluminiumchlorid ist sehr einfach. Ein Gemenge von Thonerde oder Thonerdehydrat mit pulverisierter Kohle wird mit klebrigen kohlenstoffhaltigen Substanzen durchgeknetet und die teigige Masse in Kugeln geformt, welche in Oefen heftig geglüht werden. Dies darf geschehen, da Kohlenstoff allein auf Aluminiumoxyd nicht im geringsten einwirkt. Die geglühte Masse wird dann in aufrechtstehende Thoncylinder überführt, in diesen durch eine ausser-

[1]) Siehe Erkl. 1012.

halb liegende Feuerung erhitzt und gleichzeitig von unten Chlor durchgeleitet. Das entstandene Chlorid gelangt in dampfförmigem Zustande durch einen oben seitlich angebrachten weiten Kanal in eine glasierte Kammer, in welcher es sich verdichtet, während das bei der Reaktion entstehende Kohlenstoffmonoxyd, sowie das nicht zur Wirkung gekommene Chlor durch ein Abzugsrohr in den Schornstein abgeleitet werden.

Auf solchem Wege gewonnenes Aluminiumchlorid enthält stets etwas Eisenchlorid sowie Schwefel- und Siliciumchlorid, welche durch Einwirkung des Chlors auf die Verunreinigungen der als Ausgangsmaterial benutzten Thonerde (Eisenoxyd, Siliciumdioxyd, schwefelsaure Salze) entstanden sind und sich infolge ihrer Flüchtigkeit dem Chloraluminium beimengen. Um Chlorsilicium und Chlorschwefel zu beseitigen, erhitzt man das rohe Produkt gelinde, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei dieselben infolge ihrer sehr grossen Flüchtigkeit vollständig entweichen. Das Eisenchlorid lässt sich nur durch wiederholtes Sublimieren des Chloraluminiums über Aluminiumfeile oder rauhe, eiserne Gegenstände (z. B. Nägel) entfernen. Sind alle Verunreinigungen beseitigt, so besitzt das Aluminiumchlorid schneeweisse Farbe.

Erkl. 1014. Die Verbindungen des Aluminiumchlorids mit den Alkalichloriden, z. B. Aluminiumnatriumchlorid = $Al_2Cl_6 + 2\,NaCl$ oder $Al_2Na_2Cl_8$, bilden sich beim Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von beiden Chloriden. Es sind schmelzbare, bei starker Glühhitze unzersetzt verdampfende Produkte, die aber in wässeriger Lösung zerfallen, da beim Eindampfen der wässerigen Lösungen obiger Doppelchloride stets die Alkalichloride zunächst auskristallisieren.

Das zur Bereitung von Aluminium dienende Doppelchlorid wird zweckmässig durch heftiges Glühen von Natriumaluminat mit Kohle im Chlorstrom dargestellt, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$Al_2O_2(ONa)_2 + 4\,C + 4\,Cl_2 = Al_2Na_2Cl_8 + 4\,CO$$

Dinatriumaluminat — Kohlenstoff — Chlor — Aluminiumnatriumchlorid — Kohlenstoffmonoxyd

Das Aluminiumkaliumchlorid = $Al_2Cl_6 + 2\,KCl$ oder $Al_2K_2Cl_8$ ist der Natriumverbindung ähnlich.

Auch mit Chloriden der Nichtmetalle vermag sich das Chloraluminium zu vereinigen; so sind z. B. die folgenden Doppelverbindungen mit Schwefeltetrachlorid und Phosphorchlorid dargestellt: $Al_2Cl_6 + 2\,SCl_4$ und $Al_2Cl_6 + 2\,PCl_5$.

$$Al_2 + 3\,Cl_2 = Al_2Cl_6$$

Aluminium — Chlor — Aluminiumchlorid

b). oder, wie es technisch im Grossen ausgeführt wird, durch Erhitzen eines Gemenges von Aluminiumoxyd (Thonerde) und Kohle im Chlorstrom [1]), wobei folgende Umsetzung stattfindet:

$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 = Al_2Cl_6 + 3\,CO$$

Aluminiumoxyd — Kohlenstoff (Kohle) — Chlor — Aluminiumchlorid — Kohlenstoffmonoxyd

In reinem Zustande bildet dasselbe hexagonale farblose Tafeln oder Blättchen, welche an trockener Luft äusserst rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und infolge ihrer Hygroskopizität an feuchter Luft stark rauchen. Unter gewöhnlichem Luftdruck schmilzt es schwer, in geschlossenen Gefässen unter der Einwirkung des Drucks der eigenen Dämpfe dagegen leicht. Es ist leicht sublimierbar. Mit wenig Wasser übergossen verwandelt es sich unter stürmischer, von bedeutender Temperaturerhöhung begleiteter Reaktion in zwölffach-gewässertes Chlorid = $Al_2Cl_6 + 12\,H_2O$, welches sich aus sehr konzentrierten, stark salzsäurehaltigen Lösungen in Form hexagonaler, ebenfalls zerfliesslicher Prismen gewinnen lässt. Dieselben sind aber nur wenig beständig und zerfallen selbst bei gelindem Erhitzen vollständig unter Chlorwasserstoffentwickelung in Oxyd gemäss der Gleichung:

$$(Al_2Cl_6 + 12\,H_2O) = Al_2O_3 + 6\,HCl + 9\,H_2O$$

Wasserhaltiges Aluminiumchlorid — Aluminiumoxyd — Chlorwasserstoffsäure — Wasser

Seine wässerigen Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen gleichfalls unter Freiwerden von Chlorwasserstoff, aber es bilden sich hierbei verschiedene Oxychlorüre, welche zum Teil löslich, zum Teil unlöslich sind, ohne jedoch eingehender untersucht zu sein.

Das Aluminiumchlorid vermag sich fer-

[1]) Siehe Erkl. 1013.

Erkl. 1015. Das Aluminiumchlorid wurde früher in konzentrierter wässeriger Lösung als fäulniswidriges und desinfizierendes Mittel unter dem Namen: Chloralum oder Chloralium benutzt; doch ist dasselbe durch die besser wirkenden Produkte: Alaun, Aluminiumsulfat und Eisenvitriol vollständig verdrängt.

Erkl. 1016. Wasserfreies Aluminiumbromid lässt sich entweder durch vorsichtiges Uebergiessen von Blattaluminium mit Brom entsprechend der Gleichung:

$$Al_2 + 3\,Br_2 = Al_2Br_6$$

Aluminium, Brom, Aluminiumbromid

oder durch Ueberleiten von dampfförmigem Brom über ein zum Glühen erhitztes Gemisch von Thonerde und Kohle gewinnen. Im letzteren Falle entspricht seine Bildung der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Br_2 = Al_2Br_6 + 3\,CO$$

Aluminiumoxyd (Thonerde), Kohlenstoff (Kohle), Brom, Aluminiumbromid, Kohlenstoffmonoxyd

Das nach diesen Methoden gewonnene wasserfreie Aluminiumbromid hält hartnäckig Spuren von Brom zurück, durch welche es rötlich gefärbt ist. Wird es zur Entfernung der letzteren über Aluminium destilliert, so vereinigt sich dieses mit dem Brom gleichfalls zu Bromid und in die Vorlage destilliert reines Aluminiumbromid, welches zu einer weissen Kristallmasse erstarrt.

Erkl. 1017. Es ist zu beachten, dass die Dämpfe des Aluminiumjodids, mit Luft oder Sauerstoff gemengt, bei Annäherung eines brennenden Gegenstandes heftig explodieren, indem auch hier im Sinne der Gleichung:

$$2\,Al_2J_6 + 3\,O_2 = 2\,Al_2O_3 + 6\,J_2$$

Aluminiumjodid, Sauerstoff, Aluminiumoxyd, Jod

unter Abscheidung von Jod Aluminiumoxyd entsteht. Aus diesem Grunde muss das Jodaluminium in der Atmosphäre eines indifferenten Gases, d. h. eines solchen Gases, welches, wie z. B. Kohlendioxyd, keinerlei Verwandtschaft zu demselben besitzt, destilliert werden.

Erkl. 1018. Auch das Jodaluminium vereinigt sich mit den Alkalijodiden zu Joddoppelsalzen; ferner vermag es, Ammoniakgas zu absorbieren, in gleicher Weise wie das Bromid. Letzterem und dem Chlorid gleicht es noch insofern, als es durch Umkristallisieren aus Wasser oder besser beim vorsichtigen Verdampfen seiner wässerigen Lösung (unter Luftabschluss) auch in Form des zwölffachgewässerten Salzes $= Al_2Fl_6 + 12\,H_2O$ erhalten werden kann.

ner mit zahlreichen andern Chloriden[1]) zu beständigen Doppelsalzen zu vereinigen.

Es wird technisch in grossen Mengen fabriziert und dient[2]) als solches hauptsächlich in der organischen Chemie zur Ausführung von Synthesen oder als Doppelsalz mit Chlornatrium zur Gewinnung von metallischem Aluminium.

2). Das **Aluminiumbromid** oder Bromaluminium $= Al_2Br_6$ entsteht, analog dem Chlorid, beim Auflösen von Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) in Bromwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$Al_2(OH)_6 + 6\,HBr = Al_2Br_6 + 6\,H_2O$$

Aluminiumhydroxyd, Bromwasserstoffsäure, Aluminiumbromid, Wasser

Beim Eindampfen der so entstandenen Lösung hinterbleibt es in Form sehr zerfliesslicher, wasserhaltiger[3]) Nadeln von der Zusammensetzung: $Al_2Br_6 + 12\,H_2O$, welche sich in Wasser äusserst leicht lösen. Wasserfrei bildet es farblose, glänzende Blättchen, die bei 90° schmelzen und zwischen 265—267° sieden. Seine Dämpfe verbrennen in trockenem Sauerstoff mit Flamme, indem entsprechend der Gleichung:

$$2\,Al_2Br_6 + 3\,O_2 = 2\,Al_2O_3 + 6\,Br_2$$

Aluminiumbromid, Sauerstoff, Aluminiumoxyd, Brom

unter Abscheidung von Brom Aluminiumoxyd (Thonerde) entsteht. An der Luft zerfliesst es augenblicklich; in Wasser, sowie Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich.

Mit Alkalibromiden vereinigt es sich zu Doppelsalzen; ferner vermag es, wie das Chlorcalcium, Ammoniakgas zu absorbieren.

Es dient zuweilen als Ersatz des Chlorids in der organischen Chemie zur Synthese komplizierterer Verbindungen.

3). Das **Aluminiumjodid** oder Jodaluminium $= Al_2J_6$, welches am einfachsten durch vorsichtiges Erhitzen von

[1]) Siehe Erkl. 1014.
[2]) „ „ 1015.
[3]) „ „ 1016.

Erkl. 1019. Die Darstellung von Fluoraluminium durch Ueberleiten von Fluorwasserstoffgas über schwachglühendes Aluminiumoxyd muss natürlich in Platintiegeln[1]) vorgenommen werden. Einfacher ist die Methode, Kryolithpulver mit wasserfreiem schwefelsaurem Aluminium zusammenzuschmelzen, da durch Behandlung der entstandenen Schmelze mit wenig Wasser sofort reines Fluorid erhalten wird.

Erkl. 1020. Die Aluminiumdoppelfluoride lassen sich ausser durch Zusammenschmelzen von Aluminiumfluorid mit den Alkalifluoriden auch noch folgendermassen gewinnen:

Man löst Thonerde in Flusssäure und fügt diese Lösung von Aluminiumfluorid zu der wässerigen Lösung des betreffenden Alkalifluorids, z. B. Fluornatrium, hinzu. Die gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminium-fluorid}}{Al_2Fl_6} + \underset{\text{Fluor-natrium}}{6\,NaFl} =$$

$$(Al_2Fl_6 + 6\,NaFl) = \underset{\text{Aluminiumnatriumfluorid}}{Al_2Na_6Fl_{12}}$$

entstehenden Doppelsalze scheiden sich als gelatinöse, nach dem Trocknen pulverförmige weisse Massen aus.

Auf letztere Weise resp. durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium mit dem betreffenden Alkalifluorid sind folgende Doppelsalze dargestellt worden:

1). Aluminiumkaliumfluorid $= Al_2Fl_6 + 6\,KFl = Al_2K_6Fl_{12}$,

2). Aluminiumnatriumfluorid $= Al_2Fl_6 + 6\,NaFl = Al_2Na_6Fl_{12}$,

3). Aluminiumammoniumfluorid $= Al_2Fl_6 + 6\,NH_4Fl = Al_2(NH_4)_6Fl_{12}$.

Von diesen besitzt die Natriumverbindung besondere Wichtigkeit, da sie natürlich auf Grönland in gewaltigen Mengen unter der mineralogischen Bezeichnung „Kryolith“ vorkommt und zur Darstellung von Soda[2]), sowie zur Fabrikation von Thonerde[3]) benutzt wird.

Erkl. 1021. Die Natriumverbindung z. B. wird bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:

$$\underset{\text{Aluminium-natriumfluorid}}{Al_2Na_6Fl_{12}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Aluminium}}{Al_2(SO_4)_3} +$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{12\,HFl}$$

Neben Fluorwasserstoffsäure, welche entweicht,

[1]) Siehe Antwort auf Frage 868 Bd. I.
[2]) „ „ „ „ 125.
[3]) „ Erkl. 373.

Aluminiumfeile (1 Teil) mit Jod (14 Teilen) in zugeschmolzenen Glasröhren erhalten wird, bildet eine aus farblosen Blättchen bestehende Kristallmasse. Es schmilzt bei etwa 185° und siedet[1]) oberhalb 360°. An der Luft zerfliesst es sehr schnell und beim Erhitzen zersetzt es sich, selbst in trockener Atmosphäre, unter Freiwerden von Jod und Bildung von Aluminiumoxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminium-jodid}}{2\,Al_2J_6} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{2\,Al_2O_3} + \underset{\text{Jod}}{6\,J_2}$$

In seinem übrigen Verhalten gleicht es völlig dem Bromid[2]).

4). Das **Aluminiumfluorid** oder Fluoraluminium $= Al_2Fl_6$ entsteht:

a). beim Ueberleiten von Fluorwasserstoffsäure[3]) über bis zum Glühen erhitztes Aluminiumoxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{6\,HFl} = \underset{\text{Aluminiumfluorid}}{Al_2Fl_6} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

b). bequemer durch Zusammenschmelzen von Kryolith mit wasserfreiem Aluminiumsulfat, wobei im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumnatriumfluorid-Kryolith}}{(Al_2Fl_6 + 6\,NaFl)} + \underset{\text{Aluminiumsulfat (wasserfrei)}}{Al_2(SO_4)_3} =$$

$$\underset{\text{Aluminiumfluorid}}{2\,Al_2Fl_6} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4}$$

ein Gemisch von unlöslichem Aluminiumfluorid und löslichem schwefelsaurem Natrium erhalten wird, welch letzteres durch Ausziehen der Schmelze mit heissem Wasser sich leicht beseitigen lässt, so dass reines Fluorid zurückbleibt.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich und wird von Säuren sowie von Alkalien nicht angegriffen. Bei starker Rotglut sublimiert es in würfelähnlichen, farblosen Rhomboedern.

[1]) Siehe Erkl. 1017.
[2]) „ „ 1018.
[3]) „ „ 1019.

bilden sich also schwefelsaures Aluminium und Natriumsulfat.

Erkl. 1022. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Aluminiumdoppelfluoride, z. B. Aluminiumnatriumfluorid, findet folgende Umsetzung statt:

$$Al_2Na_6Fl_{12} + 12\,NaOH = 12\,NaFl + Al_2(ONa)_6 + 6\,H_2O$$

$Al_2Na_6Fl_{12}$	$12\,NaOH$	$12\,NaFl$	$Al_2(ONa)_6$	$6\,H_2O$
Aluminium-natrium-fluorid	Natrium-hydroxyd	Fluor-natrium	Aluminiumoxyd-natrium = Natriumaluminat	Wasser

Es entstehen demnach schwer lösliches Natriumfluorid und leicht lösliches Aluminiumoxydnatrium oder Natriumaluminat.

Erkl. 1023. Kalk (Calciumoxyd = CaO) wirkt in gleicher Weise, wie Natron, indem entsprechend der Gleichung:

$$Al_2Na_6Fl_{12} + 6\,CaO = 6\,CaFl_2 + Al_2(ONa)_6$$

$Al_2Na_6Fl_{12}$	$6\,CaO$	$6\,CaFl_2$	$Al_2(ONa)_6$
Aluminium-natriumfluorid	Calcium-oxyd („Kalk")	Calcium-fluorid	Aluminium-oxydnatrium (Natriumaluminat)

(leicht lösliches) Natriumaluminat und (unlösliches) Calciumfluorid entstehen.

Es bildet beim Zusammenschmelzen mit den Alkalifluoriden Fluordoppelsalze [1], welche der allgemeinen Formel: $Al_2Fl_6 + 6\,m\,Fl$ entsprechen, worin m ein einwertiges Alkalimetall ausdrückt. Diese Doppelfluoride sind gleichfalls in Wasser unlöslich und gegen verdünnte Säuren beständig, während sie von konzentrierten Säuren (z. B. Schwefelsäure) unter Fluorwasserstoffentwickelung [2] in lösliche Sulfate übergeführt, von Alkalilaugen gelöst [3] und durch Erhitzen mit Kalk [4] zersetzt werden.

Die natürlich vorkommende Doppelverbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium (Kryolith) = $Al_2Na_6Fl_{12}$ wird technisch auf Soda [5] und Thonerde [6] resp. Aluminiumsalze verarbeitet.

[1] Siehe Erkl. 1020.
[2] „ „ 1021.
[3] „ „ 1022.
[4] „ „ 1023.
[5] „ Antw. auf Frage 125.
[6] „

99). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Chlor und Sauerstoff, die halogenoxysauren Aluminiumsalze.

Frage 228. Was ist über die Aluminiumsalze der Halogenoxysäuren zu bemerken?

Antwort. Die halogenoxysauren Aluminiumsalze sind im allgemeinen nicht eingehend untersucht und in reiner Form nicht isoliert.

1). Eine Lösung von unterchlorigsaurem Aluminium = $Al_2(ClO)_6$ ist durch Vermischen wässeriger Lösungen von Chlorkalk und Aluminiumsulfat erhalten [1] und findet zuweilen als Bleichflüssigkeit Anwendung.

2). Durch doppelte Umsetzung zwischen Baryumchlorat und Aluminiumsulfat [2] in wässeriger Lösung entsteht nach *Berzelius* eine wässerige Auflösung von chlorsaurem Aluminium = $Al_2(ClO_3)_6$; nach *Schlumberger* lässt sich eine solche auch durch Einwirkung von Aluminiumsulfat auf Kaliumchlorat darstellen [3]. Der-

Erkl. 1024. Die Umsetzung zwischen Chlorkalk und Aluminiumsulfat entspricht der Gleichung:

$$3\,Ca(ClO)_2 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2(ClO)_6 + 3\,CaSO_4$$

$3\,Ca(ClO)_2$	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(ClO)_6$	$3\,CaSO_4$
Calciumhypochlorit (Chlorkalklösung)	Aluminium-sulfat	Aluminium-hypochlorit	Calcium-sulfat (Gips)

Erkl. 1025. Chlorsaures Baryum und schwefelsaures Aluminium reagieren nach folgender Gleichung:

$$3\,Ba(ClO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2(ClO_3)_6 + 3\,BaSO_4$$

$3\,Ba(ClO_3)_2$	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(ClO_3)_6$	$3\,BaSO_4$
Chlorsaures Baryum	Schwefelsaures Aluminium	Chlorsaures Aluminium	Schwefelsaures Baryum

Erkl. 1026. Die zwischen Aluminiumsulfat und chlorsaurem Kalium stattfindende Umsetzung lässt sich durch die Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,KClO_3 = Al_2(ClO_3)_6 + 3\,K_2SO_4$$

$Al_2(SO_4)_3$	$6\,KClO_3$	$Al_2(ClO_3)_6$	$3\,K_2SO_4$
Schwefelsaures Aluminium	Chlorsaures Kalium	Chlorsaures Aluminium	Schwefelsaures Kalium

ausdrücken.

[1] Siehe Erkl. 1024.
[2] „ „ 1025.
[3] „ „ 1026.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

V. 2230 6

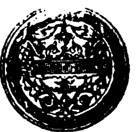
945. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 944. — Seite 321—336.



SEP 21 1891



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 944. — Seite 321—336.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

* Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1027. Die Bildung von brom- bezw. jodsaurem Aluminium durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässeriger Brom- resp. Jodsäure erfolgt im Sinne der Gleichungen:

$$Al_2(OH)_6 + 6HBrO_3 = Al_2(BrO_3)_6 + 6H_2O$$

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) — Bromsäure — Bromsaures Aluminium — Wasser

$$Al_2(OH)_6 + 6HJO_3 = Al_2(JO_3)_6 + 6H_2O$$

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) — Jodsäure — Jodsaures Aluminium — Wasser

artige Lösungen sind als Beizmittel in Vorschlag gebracht.

3). Bromsaures Aluminium[1] = $Al_2(BrO_3)_6$ und jodsaures Aluminium[2] = $Al_2(JO_3)_6$ sind gleichfalls in wässeriger Lösung durch Auflösen von Thonerdehydrat in Brom- bezw. Jodsäure erhalten worden. Beide hinterbleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen als nicht kristallisierende, sehr zerfliessliche Massen.

[1]) Siehe Erkl. 1027.
[2]) „ ebendaselbst.

100). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel und Sauerstoff, die schwefelsauren Aluminiumsalze.

Frage 239. Was ist über die schwefelsauren Salze des Aluminiums als wichtig anzuführen?

Antwort. Von den Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel[1]) und Sauerstoff ist nur eine, und zwar das schwefelsaure Aluminium = $Al_2(SO_4)_3$, von Wichtigkeit.

Das **neutrale schwefelsaure Aluminium** oder Aluminiumsulfat = $Al_2(SO_4)_3$ wird technisch in grossen Mengen fabriziert, und zwar durch Auflösen von Thonerdehydrat, welches aus Bauxit[2]) oder Kryolith[3]) dargestellt wird, in Schwefelsäure, wobei sich die Bildung desselben im Sinne der folgenden Gleichung vollzieht:

$$Al_2(OH)_6 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Aluminium — Wasser

oder durch Zersetzen von schwach gebranntem Thon mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration gemäss der Gleichung:

$$H_2Al_2Si_2O_8 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 4H_2O$$

Wasserhaltiges Aluminiumsilikat („Thon“) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Aluminium — Siliciumdioxyd — Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1028.
[2]) „ die Erkl. 1020 und 1032.
[3]) „ „ „ 1020 „ 1032.

Erkl. 1028. Von Sulfiden des Aluminiums ist allein das Aluminiumtrisulfid = Al_2S_3 bekannt, welches in seiner Zusammensetzung dem Oxyd (Al_2O_3) entspricht. Es entsteht beim Eintragen von Schwefel in schmelzendes Aluminium und bildet sich hierbei unter Erglühen im Sinne der Gleichung:

$$Al_2 + 3S = Al_2S_3$$

Aluminium — Schwefel — Aluminiumsulfid

Es stellt eine hellgelbe, schwer schmelzbare, harte, kristallinische Masse dar, welche von Wasser momentan unter Schwefelwasserstoffentwickelung gemäss der Gleichung:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 3H_2S$$

Aluminiumsulfid — Wasser — Aluminiumhydroxyd — Schwefelwasserstoff

in Aluminiumhydroxyd verwandelt wird. Von Säuren wird es gleichfalls unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt und an der Luft verbrennt es beim Erhitzen zu Aluminiumoxyd, während Schwefeldioxyd entweicht:

$$2Al_2S_3 + 9O_2 = 2Al_2O_3 + 6SO_2$$

Aluminiumsulfid — Sauerstoff — Aluminiumoxyd (Thonerde) — Schwefeldioxyd

Es findet jedoch keinerlei praktische Verwendung.

Erkl. 1029. In gleicher Weise wie mit Kohlendioxyd vermag das Aluminiumhydroxyd auch mit schwefliger Säure resp. mit allen schwachen Säuren, zu denen auch der Schwefel-

wasserstoff[1]) zu rechnen ist, überhaupt keine oder nur schwer (in starker Kälte u. s. w.) Salze zu bilden. Neutrales schwefligsaures Aluminium ist nicht bekannt. Diese geringe Affinität des Thonerdehydrats zu schwächeren Säuren beruht auf der nicht stark ausgeprägten basischen Natur desselben, die es selbst ermöglicht, dass letzteres gleichzeitig gegen Basen sauren Charakter äussert[2]).

Erkl. 1030. Für das neutrale schwefelsaure Aluminium oder Aluminiumsulfat existieren noch folgende Bezeichnungen: Schwefelsaure Thonerde, schwefelsaure Alaunerde, Thonerdesulfat; lateinisch = Aluminium sulfuricum oder Alumina sulfurica; französisch = Sulfate d'Alumine; englisch = Sulfate of Alumina, Aluminic sulfate.

Erkl. 1031. 100 Teile Wasser lösen 87 Teile gewöhnliches wasserhaltiges und 31 Teile wasserfreies bei 0°, 107 Teile des ersteren und 36 Teile des letzteren bei 20°. Für 100° betragen die von 100 Teilen Wasser gelösten Mengen 1132 bezw. 89 Teile.

Erkl. 1032. Kryolith und Bauxit dienen zur Darstellung von schwefelsaurem Aluminium in allen denjenigen Fällen, wo es sich um Gewinnung eines eisenfreien Präparates handelt, wie es für Färberei- und Druckereizwecke erforderlich ist. Das aus jenen Mineralien abgeschiedene Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) wird in die für Bildung von neutralem Salz berechnete Menge siedende Schwefelsäure von 60° Beaumé (sog. Pfannensäure, vgl. Antwort auf Frage 568, Bd. I) eingetragen, wobei genau darauf zu achten ist, dass keine freie Säure mehr vorhanden ist, weil diese dem gebildeten Sulfat (in Form von saurem Salz) fest anhaften und die Verwendung desselben für manche Zwecke ausschliessen würde. Das Gemisch wird dann soweit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe augenblicklich zu einer durchscheinenden alabasterartigen Masse erstarrt; ist dies der Fall, hat die Masse „Tafelkonsistenz“ angenommen, wie es in der Praxis heisst, so wird das flüssige Produkt aus den vorher benutzten kupfernen Kesseln in angewärmte viereckige, kupferne Kästen fliessen gelassen, worin es zu Tafeln oder Platten entsprechend der Form der Gefässe erstarrt. Dieses Präparat kommt sofort in den Handel, da es fast absolut rein ist und nur Spuren von Natriumsulfat und freier Schwefelsäure enthält, deren Gesamtmenge selten mehr als 1 % beträgt.

Erkl. 1033. Eisenfreies Aluminiumsulfat lässt sich, falls Thon verwandt werden soll, nur aus möglichst eisenfreiem, farblosem Material, sog. Pfeifen- oder Porzellanthon, darstellen;

[1]) Siehe Erkl. 195.
[2]) „ Antw. auf Frage 285.

Im letzteren Falle wird der Thon, ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat von der Formel = $H_2Al_2Si_2O_8$, in neutrales Aluminiumsulfat unter Abscheidung von unlöslichem Siliciumdioxyd übergeführt.

Die nach beiden Methoden dargestellten Lösungen von neutralem schwefelsaurem Aluminium[1]) hinterlassen letzteres nach genügendem Eindampfen als wasserhaltiges Salz von der Formel = $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Dasselbe kristallisiert in dünnen perlmutterglänzenden Blättchem vom spezifischen Gewicht 1,767. In Wasser ist es leicht[2]), in wässerigem Weingeist schwer und in absolutem Alkohol fast unlöslich. Es besitzt in wässeriger Lösung saure Reaktion, wie es für alle neutralen Salze des Aluminiums charakteristisch ist. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst in seinem Kristallwasser und geht etwas über 100° unter starkem Aufblähen in wasserfreies Salz über. Dieses bildet eine schwammig-poröse Masse vom spezifischen Gewicht 2,74.

Ausser dem achtzehnfachgewässerten und dem wasserfreien Salz existieren noch das zehnfachgewässerte = $Al_2(SO_4)_3 + 10H_2O$, welches auf Zusatz von Alkohol zu einer wässerigen Auflösung des ersteren in Form von zarten glänzenden Blättchen ausfällt, und das siebenundzwanzigfachgewässerte Salz = $Al_2(SO_4)_3 + 27H_2O$, das sich aus wässerigen Lösungen von schwefelsaurem Aluminium bei Winterkälte abscheidet und rhomboedrische Kristalle bildet. Beide gehen an der Luft unter Wasseraufnahme bezw. -verlust in das gewöhnliche, mit 18 Molekulen Wasser kristallisierende Salz über.

Das neutrale Aluminiumsulfat[3]) zeigt zwei Reihen von Reaktionen, einerseits die für alle löslichen Aluminiumverbindungen[4]) geltenden, andererseits die für lösliche Sulfate[5]) allgemein charakteristischen. Wie sämtliche löslichen Alu-

[1]) Siehe Erkl. 1030.
[2]) „ „ 1031.
[3]) „ die Erkl. 1032 und 1033.
[4]) „ Erkl. 1035.
[5]) „ „ 1034.

auch darf demselben von unzersetztem, nicht verwittertem Mineral nichts mehr beigemengt sein. Da der Thon meist mehr oder weniger zähe („plastisch“) ist und in diesem Zustande sich schlecht mit der zur Zersetzung verwandten Schwefelsäure mischt, so wird derselbe zweckmässig bei niederer Temperatur vorher gebrannt, ohne so stark zu erhitzen, dass ein Zusammensintern der Masse stattfindet, wodurch ebenfalls die Zersetzung durch Schwefelsäure erschwert würde. Nach dem Zerkleinern der gebrannten Masse wird dieselbe mit heisser Schwefelsäure (sog. Kammersäure oder Pfannensäure) unter Vermeidung eines Ueberschusses zersetzt. Die anfänglich feuchte Masse wird langsam trocken, indem das Wasser von dem entstandenen Sulfat als Kristallwasser gebunden wird. Das so erhaltene Produkt wird systematisch mit Wasser ausgelaugt; während hauptsächlich Siliciumdioxyd zurückbleibt, erhält man eine wässerige Lösung, die entweder direkt bis zur Tafelkonsistenz eingedampft und, wie oben, weiter verarbeitet wird oder, falls das Sulfat völlig eisenfrei sein soll, von dem gelösten Eisenoxydsulfat zunächst befreit wird. Dies geschieht durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz von sog. gelbem Blutlaugensalz = $K_4Fe(CN)_6$, indem von dem genannten Reagens gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenoxydsulfat}}{2Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz)}}{3K_4Fe(CN)_6} = \underset{\text{Ferriferrocyankalium (sog. Berliner Blau)}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{6K_2SO_4}$$

das dem schwefelsauren Aluminium beigemischte Eisenoxydsulfat in unlösliches, daher sich abscheidendes und durch Filtration leicht zu beseitigendes sog. Berliner Blau übergeführt wird. Das bei dieser Reaktion entstandene lösliche Kaliumsulfat vereinigt sich mit einer entsprechenden Menge Aluminiumsulfat zu Kaliumalaun = $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$, und dieser Alaun kristallisiert infolge seiner Schwerlöslichkeit beim Eindampfen der nun eisenfreien Aluminiumsulfatlösung zuerst und vollständig aus, kann also gleichfalls entfernt werden. Das beim Eindampfen bis zur Tafelkonsistenz erhaltene schwefelsaure Aluminium ist dann absolut rein.

Erkl. 1034. Wie alle in Wasser löslichen Sulfate wird auch das Aluminiumsulfat von Baryumchlorid in wässeriger Lösung unter Abscheidung von unlöslichem Baryumsulfat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Baryumchlorid}}{3BaCl_2} = \underset{\text{Baryumsulfat}}{3BaSO_4} + \underset{\text{Aluminiumchlorid}}{Al_2Cl_6}$$

zersetzt; gleichzeitig wird es in (lösliches) Chloraluminium übergeführt.

miniumverbindungen, reagiert das schwefelsaure Aluminium in wässeriger Lösung

a). mit Ammoniumhydroxyd[1]) unter Abscheidung von weissem, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichem Aluminiumhydroxyd, dem in geringer Menge basisch-schwefelsaures Aluminium (vgl. Erkl. 1037) beigemengt ist;

b). mit Kalium- und Natriumhydroxyd[2]) unter Bildung von Aluminiumhydroxyd, welches in beiden Reagentien, falls ein Ueberschuss derselben verwandt wird, sich wieder auflöst, indem lösliches Kalium- bezw. Natriumaluminat gebildet werden;

c). mit Dinatriumkarbonat[3]) [Soda] gleichfalls unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd, während Kohlendioxyd entweicht;

d). mit Baryumkarbonat[4]) erst nach längerem Stehen in der Weise, dass Aluminiumhydroxyd ausfällt.

Das schwefelsaure Aluminium[5]) findet hauptsächlich in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel Verwendung und kann in den meisten Fällen den Alaun mit gleichem Vorteil ersetzen. Im Handel führt es gewöhnlich den Namen: „konzentrierter Alaun“.

In naher Beziehung zu dem neutralen schwefelsauren Aluminium = $Al_2(SO_4)_3$ stehen zwei sog. basische Aluminiumsulfate. Während ersteres sich von dem Aluminiumhexahydrat[6]) = $Al_2(OH)_6$ ableitet, entsprechen die letzteren dem Aluminiumtetrahydrat[7]) = $Al_2O(OH)_4$ bezw. Aluminiumdihydrat[8]) = $Al_2O_2(OH)_2$.

Es sind dies die folgenden zwei Verbindungen:

1). Halbsaures, zweifach-basisches Aluminiumsulfat = $Al_2O(SO_4)_2$,
2). Drittelsaures, dreifach-basisches Aluminiumsulfat = $Al_2O_2(SO_4)$.

Ersteres entsteht beim Auflösen von

[1]) Siehe Erkl. 1035 unter a).
[2]) „ „ „ „ b).
[3]) „ „ „ „ c).
[4]) „ „ „ „ d).
[5]) „ „ 1036.
[6]) „ Antw. auf Frage 235.
[7]) „ ebendaselbst.
[8]) „ ebendaselbst.

Erkl. 1035. Die für alle löslichen Aluminiumsalze charakteristischen Umsetzungen entsprechen den folgenden Gleichungen:

a). $Al_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 + H_2O) = Al_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4$

Aluminiumsulfat, Salmiakgeist, Aluminiumhydroxyd, Ammoniumsulfat

b). $Al_2(SO_4)_3 + 6KOH = Al_2(OH)_6 + 3K_2SO_4$

Aluminiumsulfat, Kaliumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Kaliumsulfat

c). $Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$

Aluminiumsulfat, Dinatriumkarbonat (Soda), Wasser, Aluminiumhydroxyd, Natriumsulfat, Kohlendioxyd

d). $Al_2(SO_4)_3 + 3BaCO_3 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 3BaSO_4 + 3CO_2$

Aluminiumsulfat, Barymkarbonat, Wasser, Aluminiumhydroxyd, Barymsulfat, Kohlendioxyd

Der im letzteren Falle entstehende Niederschlag enthält neben Aluminiumhydroxyd noch Barymsulfat. Nach dem Abfiltrieren lässt sich ersteres mittelst Natronlauge dem Gemisch entziehen und — zum Nachweis — aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder abscheiden.

Diese Reaktionen, welche in gleicher Weise für sämtliche in Wasser auflösbaren Aluminiumsalze gelten, also auch für das bereits im Vorhergehenden besprochene Chlorid u. s. w. sind deshalb hier erst besprochen, weil das Aluminiumsulfat meist in reiner Form vorrätig ist und direkt zur Ausführung obiger Umsetzungen benutzt werden kann.

Erkl. 1036. Neutrales schwefelsaures Aluminium findet sich natürlich namentlich in vulkanischen Gegenden als sog. Haarsalz = $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Als Alumian kommt das zweifach-basische und als Aluminit das dreifach-basische Sulfat — beide wasserfrei — in der Natur vor.

Erkl. 1037. Sämtliche basischen Aluminiumsulfate gehen beim Glühen in Aluminiumoxyd unter Verlust von Schwefeltrioxyd über entsprechend den Gleichungen:

$$Al_2O(SO_4)_2 = Al_2O_3 + 2SO_3$$

Zweifach-basisches Aluminiumsulfat, Aluminiumoxyd (Thonerde), Schwefeltrioxyd

$$Al_2O_2(SO_4) = Al_2O_3 + SO_3$$

Dreifach-basisches Aluminiumsulfat, Aluminiumoxyd (Thonerde), Schwefeltrioxyd

Erwähnt sei noch, dass obige zwei basischen Aluminiumsulfate immer dann entstehen, wenn Lösungen von neutralem Aluminiumsulfat mit Thonerdehydrat in neutralem Salz unter Anwendung der der folgenden Gleichung entsprechenden Mengen:

$$Al_2(OH)_6 + 2Al_2(SO_4)_3 = 3Al_2O(SO_4)_2 + 3H_2O$$

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat), Aluminiumsulfat, Zweifach-basisches Aluminiumsulfat, Wasser

und bildet rhomboedrische, in Wasser leicht lösliche, wasserhaltige Kristalle von der Formel = $Al_2O(SO_4)_2 + 12H_2O$.

Das letztere bildet sich, wenn das zweifach-basische Salz mit Wasser gekocht wird, wobei im Sinne der Gleichung:

$$2Al_2O(SO_4)_2 = Al_2O_2(SO_4) + Al_2(SO_4)_3$$

Zweifach-basisches Aluminiumsulfat, Dreifach-basisches Aluminiumsulfat, Neutrales Aluminiumsulfat

Zersetzung des zweifach-basischen Salzes in leicht lösliches neutrales und schwer lösliches dreifach-basisches Aluminiumsulfat eintritt.

Es bildet ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches, wasserhaltiges Pulver und besitzt die Zusammensetzung: $Al_2O_2(SO_4) + 9H_2O$.

Ausser diesen beiden basischen Sulfaten, welche, wie auch das neutrale Salz, in der Natur[1]) sich finden, kommen natürlich noch basische Sulfate von komplizierterer Zusammensetzung vor[2]).

Weit wichtiger als die basischen Aluminiumsulfate sind die sog. Alaune, d. h. diejenigen Doppelsalze, welche das neutrale schwefelsaure Aluminium[3]) mit den Alkalisulfaten (schwefelsaures Lithium ausgenommen) und einigen anderen Sulfaten (denen des Silbers, Thalliums u. s. w.) zu bilden vermag.

Von diesen Doppelsalzen sind besonders wichtig:

a). Kaliumalaun = $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$,

b). Natriumalaun = $Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$,

c). Ammoniumalaun = $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$.

---

[1]) Siehe Erkl. 1036.
[2]) „ „ 1037.
[3]) „ „ 1038.

zur vollständigen Ausfällung ungenügenden Mengen Salmiakgeist behandelt werden, wie es den folgenden Gleichungen entspricht:

$$\underset{\text{Neutrales Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Zweifach-basisches Aluminiumsulfat}}{Al_2O(SO_4)_2} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Neutrales Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{4(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Dreifach-basisches Aluminiumsulfat}}{Al_2O_2(SO_4)} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{2(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Bei Verwendung von genügenden Mengen Salmiakgeist entsteht dagegen neben Ammonsulfat Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Neutrales Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{6(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat)}}{Al_2(OH)_6} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{3(NH_4)_2SO_4}$$

Erkl. 1038. In gleicher Weise, wie das Aluminiumsulfat, vermögen auch das schwefelsaure Manganoxyd $= Mn_2(SO_4)_3$, Chromoxyd $= Cr_2(SO_4)_3$ und Eisenoxyd $= Fe_2(SO_4)_3$ mit den Alkalisulfaten Doppelsalze zu bilden, welche als Mangan-, Chrom- bezw. Eisenalaune bezeichnet werden, während die Aluminiumalaune kurz Alaune heissen. (Ueber die Herkunft des Wortes „Alaun" siehe Erkl. 994.)

Erkl. 1039. In der Natur findet sich der Alaun namentlich in vulkanischen Gegenden ziemlich verbreitet und bisweilen, z. B. bei Solfatara, als Auswitterungsprodukt alaunhaltiger Gesteine in solchen Mengen, dass derselbe gesammelt wird und Handelsware bildet (sog. neapolitanischer Alaun).

Erkl. 1040. Zur Alaungewinnung werden vielfach auch Bauxit und Kryolith benutzt. Man verarbeitet dieselben zunächst auf Thonerdehydrat, löst dieses in Schwefelsäure und fügt zu der so erhaltenen Lösung Kalium- bezw. Ammoniumsulfat hinzu.

Erkl. 1041. Der Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies durchsetzter, kohlehaltiger Thonschiefer oder Schieferthon und kommt besonders häufig in der Nähe von Steinkohlenlagern vor (z. B. in Oberbayern, bei Trier, am Harz, in Ungarn u. s. w.). Er bildet ein festes Gestein, während die demselben ähnliche Alaunerde eine erdige, sehr leicht zerreibliche Masse darstellt, die hauptsächlich thonige Braunkohle oder kohlehaltigen Thon, Schwefelkies und Schwefel neben Sand und Glimmer enthält. Die auch Alaunerz genannte Alaunerde findet sich

1). Der **Kaliumalaun**[1]) $= Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$ entsteht beim Vermischen kalter konzentrierter, wässeriger Lösungen von neutralem Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Aluminium}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} = \underbrace{Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4}_{\text{Kaliumalaun}}$$

und scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort in Form eines Kristallmehls ab. Technisch[2]) wird derselbe im Grossen gewonnen entweder aus den sog. Alaunschiefern[3]) oder dem Alaunstein[4]), welche beide natürlich vorkommen. Zu diesem Zweck werden die Alaunschiefer (bezw. Alaunerden), welche aus einem Gemenge von wasserhaltigem Aluminiumsilikat (Thon, $= H_2Al_2Si_2O_8$), Eisenkies $= FeS_2$ und verschiedenen bituminösen Stoffen bestehen, in Oefen erhitzt („geröstet") oder in durchfeuchtetem Zustande längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. In beiden Fällen oxydiert sich der Eisenkies[5]) [Schwefelkies] zu Eisensulfat und Schwefelsäure, indem das Wasser des Thons sich mit dem zunächst entstehenden Schwefeltrioxyd vereinigt. Die gebildete Schwefelsäure wirkt nun weiter auf das Aluminiumsilikat[6]) ein unter Bildung von neutralem Aluminiumsulfat. Durch Auslaugen der gerösteten bezw. der durch den atmosphärischen Sauerstoff beim längeren Liegenlassen an der Luft gleichfalls oxydierten Massen erhält man eine Lösung von Aluminium- und Eisenoxydsulfat, welche bis zu einer bestimmten Konzentration eingedampft und darauf mit Chlorkalium vermischt wird. Während letzteres das schwefelsaure Aluminium nicht verändert, setzt es sich mit dem Eisensulfat[7]) gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenoxydsulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3K_2SO_4} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6}$$

[1]) Siehe Erkl. 1039.
[2]) „ „ 1040.
[3]) „ „ 1041.
[4]) „ „ 1042.
[5]) „ „ 1041 unter a).
[6]) „ „ „ „ b).
[7]) „ „ „ „ c).

meist zusammen mit Braunkohle, besonders in der norddeutschen Tiefebene.

Der Alaunschiefer bildete früher das ausschliessliche Material zur Fabrikation von Alaun; der hierbei stattfindende Prozess lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

a). $2FeS_2 + 9O_2 + 2H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$

Eisenkies (Schwefelkies) · Sauerstoff · Wasser · Schwefelsaures Eisenoxyd · Schwefelsäure

b). $H_2Al_2Si_2O_8 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 4H_2O$

Wasserhaltiges Aluminiumsilikat (Thon) · Schwefelsäure · Schwefelsaures Aluminium · Siliciumdioxyd · Wasser

c). $Fe_2(SO_4)_3 + 6KCl = 3K_2SO_4 + 2FeCl_3$

Schwefelsaures Eisenoxyd · Chlorkalium · Schwefelsaures Kalium · Eisentrichlorid

d). $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$

Schwefelsaures Aluminium · Schwefelsaures Kalium · Aluminiumkaliumalaun („Alaun“)

Da der Alaunschiefer und die Alaunerde kohlehaltige sog. bituminöse Stoffe enthalten, so wird das zunächst durch Oxydation aus dem Schwefelkies gebildete schwefelsaure Eisenoxyd zum grössten Teil zu Oxydulsalz = $FeSO_4$ reduziert, welches in die Laugen übergeht. Um nun dieses Salz abzuscheiden, d. h. um bei der Alaunfabrikation gleichzeitig auch schwefelsaures Eisen zu gewinnen, versetzt man die Aluminiumsulfat und schwefelsaures Eisenoxydul bezw. Eisenoxyd enthaltenden Laugen mit Kaliumsulfat (statt Chlorkalium), fällt dadurch den Alaun aus und erhält eine Lauge, in welcher beide Eisensalze enthalten sind und die nach der Reduktion mittelst Eisen (Abfälle und dergl.) durch Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation reinen Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7H_2O$) liefert.

Erkl. 1042. **Der Alaunstein oder Alunit kommt fast ausschliesslich in vulkanischen Gegenden entweder allein oder als sog. Alaunfels mit Quarzgestein gemengt vor, z. B. bei Tolfa in der Nähe von Rom, in Ungarn u. s. w. Seine Zusammensetzung ist von *Mitscherlich* festgestellt. Dieselbe entspricht der Formel: $3Al_2O_2(SO_4) + K_2SO_4 + 2Al_2(OH)_6$; mithin ist der Alaunstein ein Gemenge von sog. dreifach-basischem schwefelsaurem Aluminium, von schwefelsaurem Kalium und Thonerdehydrat.**

Der bei der Verarbeitung des Alaunsteins auf Alaun stattfindende Prozess verläuft im Sinne der folgenden Gleichungen:

a). $3Al_2O_2(SO_4) = Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3$

Dreifach-basisches Aluminium · Neutrales Aluminiumsulfat · Aluminiumoxyd (Thonerde)

zu Eisenchlorid und Kaliumsulfat um, welch letzteres sich nun mit dem (unveränderten) Aluminiumsulfat zu Aluminiumkaliumalaun vereinigt [1]).

Die Verarbeitung [2]) des Alaunsteins oder Alaunits, welcher basisches Aluminiumsulfat, Kaliumsulfat, Thonerdehydrat und Wasser in den der Formel $3Al_2O_2(SO_4) + K_2SO_4 + 2Al_2(OH)_6$ entsprechenden Mengen enthält, geschieht in folgender Weise: Der Alaunstein wird bei ungefähr 450° anhaltend erhitzt, wobei Wasser entweicht und gleichzeitig das basische Aluminiumsulfat in neutrales Salz unter Abscheidung von Aluminiumoxyd (Thonerde) verwandelt [3]) wird. Nach dem Erkalten erhält man durch Auslaugen eine Lösung von Aluminium- und Kaliumsulfat, aus welcher durch Eindampfen der Alaun gewonnen wird [4]).

Das Aluminiumkaliumsulfat, der eigentliche Alaun, kristallisiert [5]) aus Wasser in grossen durchsichtigen Oktaedern vom spezifischen Gewicht 1,924, welche Kristallwasser enthalten und die Zusammensetzung: $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$ besitzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht [6]) löslich, in Weingeist unlöslich; seine Lösungen reagieren sauer und sind von süsslichem, zusammenziehendem Geschmack. An vollkommen trockener Luft überzieht sich der Alaun mit einem weissen, festhaftenden Ueberzug [7]), welcher nicht durch Wasserverlust (infolge von Verwitterung) sich bildet, sondern ein basisches Salz darstellt. Bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen auf 60° — besonders schnell an feuchter Luft — verliert er 18 Molekule Wasser und zerfällt dabei in ein weisses Pulver von der Formel: $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 6H_2O$, welches bei 100° vollständig wasserfrei wird. In kristallisierter Form schmilzt er bei 92,5° in seinem Kristallwasser,

---

[1]) Siehe Erkl. 1041 unter d).
[2]) „ „ 1042.
[3]) „ „ „ unter a).
[4]) „ „ „ „ b).
[5]) „ „ 1043 und Experiment 7.
[6]) „ „ 1044.
[7]) „ „ 1045.

b). $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$
Neutrales Aluminiumsulfat, Kaliumsulfat, Aluminiumkaliumalaun („Alaun")

Der nach diesem Verfahren hauptsächlich in Tolfa bei Rom fabrizierte Alaun kommt als „römischer Alaun" in den Handel.

Erkl. 1043. Der Aluminiumkaliumalaun ist durch sein bedeutendes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und lässt sich, wie nebenstehendes Experiment 7 zeigt, mit grösster Leichtigkeit in sehr grossen Oktaedern erhalten, welche zuweilen mit Würfeln kombiniert sind. Neben diesem oktaedrischen Alaun existiert noch der sog. kubische Alaun, welcher nach seiner Kristallform (Würfel = cubus im Lateinischen) benannt ist. Dieser entsteht, wenn eine heisse Lösung von Alaun mit wenig Soda oder Pottasche und zwar mit nicht mehr versetzt wird, als zum Auflösen des zunächst abgeschiedenen Niederschlages erforderlich ist; beim Erkalten kristallisiert dann der Alaun in grossen, schönen Würfeln.

Erkl. 1044. In heissem Wasser ist der Alaun viel leichter löslich als in kaltem. 100 Teile Wasser lösen 3,9 Teile kristallisierten Alaun bei 0°, bereits 15 Teile bei 20°, 31 Teile bei 40°, 134 Teile bei 80° und 357,5 Teile bei 100°.

Erkl. 1045. Der weisse Ueberzug, mit welchem sich der Alaun beim längeren Liegen an der Luft bedeckt und welcher die Durchsichtigkeit aufhebt, besteht aus sog. basischem Alaun, welcher aus dem wahren Alaun durch das in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4}_{\text{Alaun}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} =$$

$$\underbrace{Al_2O(SO_4)_2 + K_2SO_4}_{\text{Basischer Alaun}} + \underbrace{(NH_4)_2SO_4}_{\text{Schwefelsaures Ammonium}}$$

entsteht.

Diese Reaktion vollzieht sich an der Luft nur langsam, findet aber schneller statt, wenn man eine Alaunlösung wiederholt mit kleinen Mengen Alkalilauge oder Salmiakgeist behandelt, bis sich beim Umrühren der anfangs entstandene Niederschlag wieder auflöst.

Erkl. 1046. 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 46,7 Teile Natriumalaun.

Erkl. 1047. Dem Kaliumalaun sind der Rubidiumalaun und Caesiumalaun im allgemeinen ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch durch ihre wesentlich verschiedene Löslichkeit in Wasser, indem 100 Teile Wasser bei 17° nur 2,27 Teile Rubidiumalaun und 0,619 Teile Caesiumalaun auflösen, ersterer mithin viermal leichter löslich ist als letzterer. Da nun unter den gleichen Bedingungen 100 Teile Wasser

verliert bei stärkerem Erhitzen sein gesamtes Wasser, indem er unter starkem Aufschäumen sich in den sog. gebrannten Alaun (Alumen ustum) verwandelt, welcher eine weisse, lockere Masse bildet. In der Glühhitze wird er zersetzt, indem zunächst das in ihm enthaltene schwefelsaure Aluminium gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{2\,Al_2(SO_4)_3}_{\text{Schwefelsaures Aluminium}} = \underbrace{2\,Al_2O_3}_{\text{Aluminiumoxyd (Thonerde)}} + \underbrace{6\,SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{3\,O_2}_{\text{Sauerstoff}}$$

unter Entweichen von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Thonerde übergeht, welche bei anhaltendem Glühen sich mit dem zweiten Bestandteil, dem Kaliumsulfat, zu Kaliumaluminat umsetzt.

Experiment 7. Um die Kristallisierfähigkeit des Alauns zu erläutern, bereitet man sich am zweckmässigsten eine bei 40° gesättigte wässerige Lösung desselben, hängt in dieselbe einige Fäden (z. B. Zwirnfäden) so ein, dass deren Enden sich ungefähr 1 cm unter der Oberfläche befinden und lässt die Lösung langsam erkalten. Von den Fäden aus beginnt dann die Kristallisation, wobei erstere vollständig umwachsen werden und allmählich bis zu 5 cm grosse deutlich entwickelte, von scharfen Flächen begrenzte Kristalle entstehen. Diese zieht man nun an den Fäden aus der Mutterlauge heraus, spült sie schnell mit kaltem Wasser, um die Mutterlauge zu entfernen und trocknet sie dann vorsichtig mit Filtrierpapier ab. Derartige Kristalle lassen sich in geschlossenen Gläsern unverändert beliebig lange aufbewahren.

2). Der **Natriumalaun** oder das Aluminiumnatriumsulfat $= Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$ entsteht beim Vermischen konzentrierter wässeriger Lösungen von schwefelsaurem Aluminium und schwefelsaurem Natrium und hinterbleibt beim Eindampfen einer solchen Lösung gleichfalls in wasserhaltigen Oktaedern, welche die Zusammensetzung: $Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 24\,H_2O$ besitzen, sich aber nicht leicht in deutlichen Kristallen gewinnen lassen. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,699. Von dem eigentlichen Alaun unterscheidet er sich — ausser durch geringeres Kristallisationsvermögen

13,5 Teile Kaliumalaun auflösen, dessen Löslichkeit folglich sechsmal grösser als die des Rubidiumalauns und vierundzwanzigmal grösser als die des Caesiumalauns ist, so lassen sich die drei genannten Metalle durch Ueberführung in ihre Alaune leicht trennen [1]).

Erkl. 1048. In 100 Teilen Wasser lösen bei 0° sich 5,2 Teile des kristallisierten Ammonalauns, bei 20° 13,6 Teile, bei 40° 27,3 Teile, bei 60° 51,3 Teile, bei 80° 103 Teile und bei 100° 422 Teile.

Erkl. 1049. Der Ammoniumalaun findet die gleiche Anwendung, wie der Kaliumalaun; ausserdem dient er zur Darstellung von reinem Aluminiumsulfat und von Aluminiumoxyd (Thonerde).

Erkl. 1050. Lackfarben oder Farblacke sind Verbindungen gewisser Farbstoffe mit Thonerdehydrat und werden in der Weise mittelst Alaun bereitet, dass man eine wässerige Auflösung desselben mit dem betreffenden Farbstoff — Teerfarben sind nicht geeignet — mischt und nun Salmiakgeist oder kohlensaures Alkali hinzusetzt. Das ausgefällte Thonerdehydrat mengt sich innig mit dem suspendierten Farbstoff, scheidet denselben völlig aus und bildet mit demselben den betreffenden Farblack.

Erkl. 1051. Als Beizmittel wird der Alaun entweder direkt verwandt oder als sog. basischer Alaun (vgl. Antw. auf Frage 239) oder derselbe wird durch Behandlung mit essigsaurem Blei in Aluminiumacetat übergeführt und in dieser Form angewendet (vgl. Erkl. 1008).

Erkl. 1052. In der Weissgerberei werden die tierischen Häute durch ein aus Alaun und Kochsalz bestehendes Gemisch (Alaunbrühe) in Leder übergeführt.

Erkl. 1053. Alaunlösungen besitzen die Eigenschaft, aus trübem Wasser, d. h. solchem, welches Schmutz- oder Schlammteilchen suspendiert enthält, den Schmutz niederzuschlagen und so läuternd zu wirken. Die Wirkung wird verstärkt, wenn zu der mit Alaun vermischten Flüssigkeit etwas Soda hinzugesetzt wird, weil das dann ausfallende Thonerdehydrat die suspendierten Schlammteilchen schnell und vollständig mit sich niederreisst, worauf verschiedene Methoden zum Reinigen von Trinkwasser beruhen.

Erkl. 1054. In den Papierfabriken wird die sog. Harzseife (harzsaures Alkali) mittelst Alaun in harzsaures Aluminium übergeführt und dieses unter dem Namen: „vegetabilischer Leim“ zum Leimen des Papiers benutzt.

[1]) Siehe Erkl. 274.

— durch seine bedeutend leichtere Löslichkeit [1]) in Wasser. In seinem sonstigen Verhalten ist er dem Kalialaun [2]) völlig gleich.

3). Der **Ammoniumalaun** oder das Aluminiumammoniumsulfat $= Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$ scheidet sich beim Vermischen kalter konzentrierter Lösungen seiner beiden Bestandteile sofort als Kristallmehl, beim Vermischen der heissgesättigten Lösungen allmählich mit dem Sinken der Temperatur in grossen oktaedrischen Kristallen aus. In seiner Kristallform gleicht er dem Kalialaun, in Löslichkeit [3]) übertrifft er den letzteren um ein geringes. Beim Erhitzen schmilzt er zunächst im Kristallwasser, wird unter starkem Aufblähen wasserfrei und bei gesteigerter Temperatur werden seine beiden Bestandteile entsprechend den Gleichungen:

$$2Al_2(SO_4)_3 = 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$$

Schwefelsaures Aluminium — Aluminiumoxyd — Schwefeldioxyd — Sauerstoff

$$3(NH_4)_2SO_4 = 5NH_3 + 3SO_3 + 2H_2O + N$$

Schwefelsaures Ammonium — Ammoniak — Schwefeltrioxyd — Wasser — Stickstoff

in der Weise zersetzt, dass verschiedene flüchtige Produkte entstehen und nur Aluminiumoxyd (Thonerde) als Glührückstand hinterbleibt.

Der Alaun findet eine äusserst vielseitige Anwendung [4]). Unter anderem dient er:

1). zur Herstellung von Farben [Lackfarben, Farblacken] [5]),

2). in den Färbereien als sog. Beizmittel [6]),

3). zum Weissgarmachen der tierischen Häute in den Weissgerbereien [7]),

[1]) Siehe Erkl. 1046.
[2]) „ „ 1047.
[3]) „ „ 1048.
[4]) „ „ 1056.
[5]) „ „ 1050.
[6]) „ „ 1051.
[7]) „ „ 1052.

Erkl. 1055. Ueber die Verwendung des Alauns zur Darstellung von Marmorcement aus Gips vgl. Erkl. 907.

Erkl. 1056. Während im allgemeinen von den drei Alaunen der Natronalaun nur selten technisch verwandt wird, weil er infolge seiner Leichtlöslichkeit nicht leicht rein, d. h. eisenfrei gewonnen werden kann, finden der Kali- und Ammonalaun sehr ausgedehnte Verwendung. Die Wirkung beider ist genau die gleiche, und die Herstellung des einen oder des anderen richtet sich nach dem Preise der Alkalisulfate. Als z. B. bei den Leuchtgasfabriken Ammonsulfat noch nicht als Nebenprodukt gewonnen wurde, benutzte man das (ziemlich teuere) Kaliumsulfat, d. h. man fabrizierte fast ausschliesslich Kalialaun. Sobald das schwefelsaure Ammon von den Gasfabriken billig geliefert werden konnte, stellte man eine Zeit lang nur Ammonalaun dar und jetzt wird vorwiegend wieder Kalialaun produziert, da durch die Aufarbeitung der sog. Abraumsalze das schwefelsaure Kalium zu einem billigen Handelsprodukt geworden ist.

Als Ersatz der Alaune dient zur Zeit schon vielfach das neutrale Aluminiumsulfat, welches die gleiche Wirkung wie die Doppelsulfate auszuüben vermag.

4). als Klärungsmittel [1]) für viele Flüssigkeiten,

5). zum Leimen [2]) des Papiers in den Papierfabriken,

6). zum Alaunieren [3]) des Gipses.

Im Handel findet er sich — seiner Reinheit entsprechend — in drei Sorten:

1). chemisch reiner Alaun,

2). eisenfreier Alaun,

3). roher Alaun.

---

[1]) Siehe Erkl. 1053.
[2]) „ „ 1054.
[3]) „ „ 1055.

---

101). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Salze des Aluminiums.

Frage 240. Was ist über die wichtigeren phosphorsauren Aluminiumsalze bemerkenswert?

Erkl. 1057. Das neutrale orthophosphorsaure Aluminium kommt wasserhaltig in der Natur unter der mineralogischen Bezeichnung: Gibbsit $= Al_2(PO_4)_2 + 8H_2O$ vor.

Erkl. 1058. Beim Auflösen des neutralen Aluminiumorthophosphats in verdünnten Säuren bilden sich zunächst saure Salze (vgl. unten), die erst durch überschüssige Säure weiter zersetzt werden.

Erkl. 1059. Von basischen Aluminiumorthophosphaten, die sich in der Natur finden, seien der rhombisch kristallisierende Wavellit $= Al_6(OH)_6(PO_4)_4 + 10H_2O$ und der amorph vorkommende Kalait $= Al_2(OH)_3PO_4 + H_2O$ erwähnt. Von letzterem sind die infolge beigemengter Kupferverbindungen himmelblau gefärbten Varietäten als Edelsteine, sog. Türkise, sehr geschätzt.

Antwort. Von den phosphorsauren Salzen des Aluminiums sind nur die folgenden zwei eingehender untersucht:

a). Neutrales orthophosphorsaures Aluminium $= Al_2(PO_4)_2$,

b). Saures orthophosphorsaures Aluminium $= Al_2H_6(PO_4)_4$.

1). Das **neutrale orthophosphorsaure Aluminium** oder Aluminiumorthophosphat [1]) $= Al_2(PO_4)_2$ bildet sich auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu Lösungen neutraler Aluminiumsalze, z. B. aus schwefelsaurem Aluminium gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe die Erkl. 1057 und 1060.

Erkl. 1060. Die Aluminiumsalze der übrigen Phosphorsäuren sind durch doppelte Umsetzung zwischen Aluminiumsalzen und den entsprechenden Alkaliphosphaten dargestellt. Dieselben kristallisieren aber meist nicht und sind daher nicht weiter untersucht.

Das Gleiche gilt von den Aluminiumsalzen der Arsen- und Antimonsäuren. Man erhält dieselben ebenfalls durch Wechselzersetzung vermittelst der arsen- und antimonsauren Alkalisalze, jedoch nicht in kristallisierter Form.

Erkl. 1061. Durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd (Thonerde) mit Borax ist ein kristallisiertes Aluminiumborat von der Formel: $3Al_2O_3 + B_2O_3$ oder $Al_6B_2O_{12}$ dargestellt worden. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$19Al_2O_3 + 3Na_2B_4O_7 = 6Al_6B_2O_{12} + Al_2(ONa)_6$$

Aluminiumoxyd (Thonerde) — Pyroborsaures Natrium (Borax) — Aluminiumborat — Natriumaluminat

Das so entstandene Aluminiumborat kristallisiert in Nadeln, wird von Salpetersäure nicht zersetzt und übertrifft an Härte selbst den Quarz.

Auf nassem Wege, d. h. durch Umsetzung zwischen Aluminiumsalzen und borsauren Alkalisalzen (neutrales borsaures Natrium, pyroborsaures Natrium) in wässeriger Lösung erhält man stets Doppelverbindungen von Aluminium- und Alkaliborat. So reagieren z. B. neutrales schwefelsaures Aluminium und neutrales borsaures Natrium ($NaBO_2$) im Sinne der Gleichung:

$$3Al_2(SO_4)_3 + 20NaBO_2 + 18H_2O =$$

Neutrales schwefelsaures Aluminium — Neutrales borsaures Natrium — Wasser

$$3(Al_2B_2O_6) + 2NaBO_2 + 12H_3BO_3 + 9Na_2SO_4$$

Doppelverbindung von Aluminiumborat und Natriumborat — Borsäure — Schwefelsaures Natrium

Es bildet sich demnach ein Doppelsalz von Aluminium- und Natriumborat, welches sich als voluminöser Niederschlag ausscheidet und drei Molekule Wasser enthält. Diese und ähnliche Doppelverbindungen sind aber äusserst unbeständig, indem dieselben beim Behandeln mit Wasser schon Zersetzung erleiden.

$$Al_2(SO_4)_3 + 2Na_2HPO_4 = Al_2(PO_4)_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Aluminium — Dinatriumphosphat — Neutrales orthophosphorsaures Aluminium — Schwefelsaures Natrium — Schwefelsäure

Es scheidet sich hierbei in Form einer Gallerte mit wechselndem Wassergehalt aus, welche nach längerem Trocknen über Schwefelsäure im Exsikkator die Zusammensetzung: $Al_2(PO_4)_2 + 6H_2O$ besitzt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, in Säuren — mit Ausnahme von Essigsäure — leicht löslich [1]. Beim Erhitzen wird es wasserfrei und beim Glühen schmilzt es zu einer porzellanartigen Masse.

2). Das **saure orthophosphorsaure Aluminium** $= Al_2H_6(PO_4)_4$ lässt sich am einfachsten durch Behandeln des neutralen Salzes mit einer heissen wässerigen Phosphorsäurelösung darstellen, wobei letzteres gemäss der Gleichung:

$$Al_2(PO_4)_2 + 2H_3PO_4 = Al_2H_6(PO_4)_4$$

Neutrales Aluminiumorthophosphat — Orthophosphorsäure — Saures orthophosphorsaures Aluminium

als saures Salz gelöst wird. In der Kälte scheidet sich dieses als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung: $Al_2H_6(PO_4)_4 + 5H_2O$ aus. Wie das neutrale Salz ist es in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es gleichfalls zu einer porzellanartigen Masse.

Ausser dem neutralen und sauren Salz sind noch verschiedene basische [2]) Phosphate des Aluminiums dargestellt, die jedoch nicht eingehender untersucht und nur wegen ihres Vorkommens in der Natur von Interesse sind.

---

[1]) Siehe Erkl. 1058.
[2]) „ „ 1059.

102). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Silicium und Sauerstoff, die kieselsauren Aluminiumsalze.

Frage 241. Was ist über die Aluminiumsalze der Kieselsäuren bemerkenswert?

Antwort. Während Aluminiumsalze der Ortho- und Metakieselsäure auf künstlichem Wege nicht erhalten werden konnten, lässt sich ein von der sechsbasischen Trikieselsäure [1]) = $H_6Si_3O_9$ ableitbares Aluminiumsilikat leicht darstellen, nämlich das trikieselsaure Aluminium von der Formel: $Al_2Si_3O_9$.

Dasselbe entsteht, wenn eine heisse verdünnte Lösung von überschüssigem, neutralem Aluminiumsulfat mit einer Auflösung von neutralem kieselsaurem Natrium versetzt [2]) wird, und bildet sich im Sinne der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2SiO_3 = Al_2Si_3O_9 + 3Na_2SO_4$$

$Al_2(SO_4)_3$: Neutrales schwefelsaures Aluminium; $3Na_2SiO_3$: Neutrales metakieselsaures Natrium; $Al_2Si_3O_9$: Aluminiumtrisilikat; $3Na_2SO_4$: Schwefelsaures Natrium

Es stellt ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver dar.

Aehnlich und komplizierter zusammengesetzte Aluminiumsilikate finden sich natürlich weit verbreitet und meist in bedeutenden Mengen.

Man kann dieselben in drei Gruppen zergliedern:

a). solche, welche nur Aluminium, Silicium und Sauerstoff enthalten — die eigentlichen Aluminiumsilikate;

b). solche, die ausser Aluminium noch andere Metalle als basischen Bestandteil enthalten — Aluminiumdoppelsilikate,

c). solche, welche Doppelverbindungen von basischen, d. h. wasserhaltigen Aluminiumsilikaten mit gewissen anderen Metallsilikaten darstellen — die sogen. basischen Aluminiumdoppelsilikate.

1). Die Zahl der eigentlichen Aluminiumsilikate ist nur gering; dahin

[1]) Siehe Antw. auf Frage 870 Bd. I.
[2]) „ Erkl. 1062.

Erkl. 1062. Wenn man umgekehrt zu der Lösung von überschüssigem metakieselsaurem Natrium die wässerige Auflösung des Aluminiumsulfats hinzusetzt, so erhält man in Form eines weissen, pulverigen Niederschlags eine aus Aluminium- und Natriumsilikat bestehende Doppelverbindung, deren Bildung folgender Gleichung entspricht:

$$4Na_2SiO_3 + Al_2(SO_4)_3 = \underbrace{Al_2Si_3O_9 + Na_2SiO_3}_{\text{Doppelverbindung von Aluminium- und Natriumsilikat}} + 3Na_2SO_4$$

$4Na_2SiO_3$: Metakieselsaures Natrium; $Al_2(SO_4)_3$: Schwefelsaures Aluminium; $3Na_2SO_4$: Schwefelsaures Natrium

Da diese Substanz völlig einheitlich ist, so wird sie entsprechend der zusammengezogenen Formel: $Al_2Na_2Si_4O_{12}$ auch als Aluminiumnatriumsalz der Trikieselsäure ($H_8Si_4O_{12}$) betrachtet.

Erkl. 1063. Die Zusammensetzung der Feldspate ist eine sehr wechselnde und entspricht im allgemeinen den Formeln: $Al_2\overset{I}{m}_2Si_6O_{16}$ oder $Al_2\overset{II}{m}Si_6O_{16}$, in welchen m ein- bezw. zweiwertige Metalle ausdrückt.

Die Feldspatmineralien werden gewöhnlich nach ihrer Kristallform in monokline und trikline zergliedert. Erstere besitzen die Zusammensetzung: $Al_2K_2Si_6O_{16}$ (Orthoklas und seine Abarten), letztere sind entweder auch Aluminiumkaliumsilikate, wie der Mikroklin ($Al_2K_2Si_6O_{16}$), oder Aluminiumnatriumsilikate, wie der Albit ($Al_2Na_2Si_6O_{16}$), oder Aluminiumkalksilikate, wie der Anorthit ($Al_2CaSi_6O_{16}$). Zu den triklinen Feldspaten zählen ferner die Mineralien: Oligoklas, Andesin und Labradorit, welche aus wechselnden Mengen Aluminiumnatrium- und Aluminiumcalciumsilikat bestehen. Sie sämtlich bilden einen Hauptbestandteil der ältesten Gebirgsmassen (Granit, Syenit, Porphyr, Basalt und Trachyt) und sind infolge ihrer, wenn auch langsamen Zersetzungen, welche durch den Einfluss der Atmosphäre bedingt und als „Verwitterungen" bezeichnet werden, von hoher Bedeutung für das Gedeihen der organischen Wesen, insofern als durch jene der Zersetzung anheimgefallenen Feldspate dem Ackerboden das für den Pflanzenwuchs hauptsächlich erforderliche Kali [1]) in löslicher Form (als Kaliumkarbonat) zugeführt wird.

[1]) Siehe die Erkl. 19 und 284.

Der Verwitterungsprozess lässt sich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Aluminiumkalium-silikat (Orthoklas)}}{Al_2K_2Si_6O_{16}} + \underbrace{\underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}} = \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Thon}}{H_2Al_2Si_2O_8} + \underset{\text{Siliciumdioxyd}}{4\,SiO_2}$$

ausdrücken. Neben kohlensaurem Kalium und wasserhaltigem Aluminiumsilikat (Thon) bildet sich also Siliciumdioxyd (Sand). Thon und Sand sind aber die wesentlichen Bestandteile unserer Ackerkrume, letztere ist durch die gleichzeitige Gegenwart von Kali in Form des löslichen kohlensauren Salzes für das Pflanzenwachstum ausserdem in besonderem Masse geeignet.

Der Thon (siehe unten) findet ausgedehnte Anwendung zur Herstellung allerhand Thonwaren, und der Kalifeldspat wird in der Porzellanfabrikation wegen seiner Schmelzbarkeit in höherer Temperatur allgemein benutzt.

Erkl. 1064. Die wegen ihrer ausserordentlichen Spaltbarkeit ausgezeichneten Glimmer sind in ihrer Zusammensetzung sehr wechselnd. Man kann sie zweckmässig nach dem Alkalimetall, welches in vorwiegender Menge darin enthalten ist, in Kaliglimmer (sog. Muscovite), Lithionglimmer (Lepidolithe) und Magnesiaglimmer (Phlogopite) einteilen Von diesen besitzt der wegen seines sehr verbreiteten Vorkommens besonders wichtige Kaliglimmer die Zusammensetzung: $Al_2K_2Si_2O_8$, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass Kalium zum Teil durch Magnesium, Mangan oder Eisen vertreten sein kann. Wie die Feldspate gehören auch die Glimmer zu den hervorragend gesteinsbildenden Mineralien; sie nehmen hauptsächlich am Aufbau der Granite und Gneisse Teil.

Erkl. 1065. Die sog. Granaten zerfallen nach ihrer Zusammensetzung in Thongranaten ($Al_2\overset{II}{m}_3Si_3O_{12}$), Eisengranaten ($Fe_2\overset{II}{m}_3Si_3O_{12}$) und Chromgranaten ($Cr_2\overset{II}{m}_3Si_3O_{12}$). Zu der ersten Gruppe gehört unter anderem der Almandin oder edle Granat, welcher ein Aluminiummagnesiumdoppelsilikat von der Formel: $Al_2Mg_3Si_3O_{12}$ darstellt und als Edelstein vielfach benutzt wird, der Pyrop oder böhmische Granat, welcher aus einem Gemenge von Magnesiathongranat und Eisenthongranat ($Al_2Mg_3Si_3O_{12} + Al_2Fe_3Si_3O_{12}$) besteht und teils als Edelstein, teils wegen seiner hohen Härte als Schleifmittel benutzt wird.

Erkl. 1066. Die Herstellung von Porzellan geschieht auf folgendem Wege:

Ein durch Mahlen und Schlemmen fein verteiltes Gemisch von Kaolin, Feldspat und Quarz wird mit wenig Wasser zu einer plastischen Masse angerührt; die daraus geformten Gefässe u. s. w. werden zunächst an der Luft getrock-

gehören vor allem der rhombisch kristallisierende Andalusit und der monokline Disthen (oder Cyanit), welche beide die Zusammensetzung: Al_2SiO_5 besitzen.

Weit grösser ist die Zahl der sog.

2). Aluminiumdoppelsilikate. Diese umfassen

a). eine Reihe einzelner wichtiger Mineralien, wie Leucit $= Al_2K_2(SiO_3)_4$, Analcim $= Al_2Na_2(SiO_3)_4 + 2H_2O$, ferner Sodalith, Noseau und Hauyn, welche sämtlich die gleiche Zusammensetzung: $Al_2Na_2Si_2O_8$ besitzen, u. s. w.;

b). die grosse Gruppe der Feldspate[1]) und Glimmer[2]), welche in ihren einzelnen Vertretern eine sehr wechselnde Zusammensetzung besitzen, ferner ein Teil der sog. Granaten[3]) u. s. w.

3). Zu den basischen Aluminiumsilikaten rechnet man unter anderen die Zeolithe, wie

Natrolith $= Al_2Na_2H_4Si_3O_{12}$,
Skolezit $= Al_2CaH_4Si_3O_{12}$ u. a.

Besondere Erwähnung verdient der Thon, welcher als ein mehr oder weniger reines wasserhaltiges Aluminiumsilikat ($H_2Al_2Si_2O_8$) zu betrachten ist. Er ist durch die Zersetzung (Verwitterung) verschiedener, thonerdesilikathaltiger Mineralien, besonders der Feldspate (Kalifeldspate) entstanden und daher ein sekundäres Produkt. In der Natur findet er sich entweder an den Orten, wo seine Entstehung stattfand (an ursprünglicher oder primärer Lagerstätte), oder derselbe ist durch die Wirkung des Wassers fortgeschwemmt und an anderen Stellen zur Ablagerung gekommen (Thon von sekundärer Lagerstätte). Im letzteren Fall sind demselben meist verschiedene Substanzen beigemengt, welche gleichfalls vom Wasser fortgeschwemmt wurden und mit dem Thon zusammen sich abgeschieden haben, so dass im allgemeinen der Thon von sekundärer Lagerstätte („Thon oder plastischer Thon") weniger rein und für gewisse Zwecke weniger geeignet ist

---

[1]) Siehe Erkl. 1063.
[2]) „ „ 1064.
[3]) „ „ 1065.

net, dann einer anfänglich mässigen, zuletzt stärkeren Glühhitze ausgesetzt. Auf diese Weise entsteht eine harte, klingende Masse mit matter Oberfläche, das sog. Bisquit, dessen Bildung darauf beruht, dass infolge des starken Glühens der Feldspat und Quarz zum Schmelzen kommen, die Thonteilchen von denselben eingehüllt und zu einer festen Masse zusammengekittet werden. Werden nun nach dem Trocknen und erstem gelinderen Erhitzen (dem „Rohbrennen") die betreffenden Gegenstände, welche noch poröse Beschaffenheit besitzen, in Wasser kurze Zeit eingetaucht, welches Feldspat und Quarz in äusserst feiner Zerteilung suspendiert enthält, so bedeckt sich die Oberfläche derselben mit einer dünnen gleichmässigen Schicht jener Flussmittel; die nochmals an der Luft ausgetrockneten Gefässe u. s. w. werden dann stark geglüht („Glattbrennen"), wodurch einerseits die Thonteilchen im Innern mit dem Feldspat und Quarz zu einer festen Masse sich vereinigen, andererseits die auf der Oberfläche haftenden Flussmittel mit der darunterliegenden Grundmasse zusammenschmelzen und diese mit einem glasartigen, undurchdringlichen Ueberzug („Glasur") bedecken. Zur Herstellung dieser sog. Glasuren lassen sich alle leicht schmelzbaren Silikate benutzen. Das Glühen des Porzellans findet in besonderen Oefen, den sog. Porzellanöfen, statt.

Erkl. 1067. Bei der Fabrikation der gröberen Thonwaren verfährt man im allgemeinen genau so wie bei der Herstellung des Porzellans. Die Masse ist nach dem Glühen gefärbt und porös, wofern nicht für eine Glasur gesorgt wird. Um letztere zu erhalten, wird meistens während des Glühens auf dem Boden der Oefen Kochsalz gestreut, welches von den heissen Wasserdämpfen in Salzsäure und Natriumhydroxyd zerlegt wird. Letzteres bildet auf der Oberfläche der betreffenden Thongefässe, indem es sich mit dem Thon zu einem leicht schmelzbaren Aluminiumnatriumsilikat vereinigt, die gewünschte Glasur. Die so erhaltenen Gegenstände werden nach ihrer Farbe als Fayencen, Steingut (Steinzeug) oder gewöhnliche Thonwaren bezeichnet.

Erkl. 1068. Das Material für die Ziegel liefert der fast überall vorkommende gelbe Lehm (Ziegelthon). Derselbe wird mit Wasser eingeweicht, unter Zusatz von Sand mittelst besonderer Maschinen (Walzen und Thonschneider) durchgearbeitet und schliesslich durch sogen. Ziegelpressen in die betreffende Form gebracht. Die Ziegel werden zunächst an der Luft getrocknet und darauf in den Ziegelöfen gebrannt.

Erkl. 1069. In geschichtlicher Hinsicht sei erwähnt, dass die Thonwarenfabrikation ebenso alt ist, wie die Verarbeitung der Metalle und die Glasbereitung. Die ältesten ägyptischen Baudenkmäler sind hauptsächlich aus Ziegelsteinen aufgeführt, die Griechen und Römer

als solcher von primärer Lagerstätte (Kaolin, Porzellanerde oder Porzellanthon).

Ausser seiner Eigenschaft, im Wasser leicht aufzuschlämmen, ist für den Thon die Fähigkeit charakteristisch, mit wenig Wasser eine weiche zähe (plastische) Masse zu bilden, welche sich leicht formen lässt, die ausgetrocknet und geglüht werden kann, ohne dass die Form sich sehr verändert, und welche nach dem Glühen völlig gleichmässige Härte besitzt. Darauf beruht die Verwendung des Thons, welche nach dem Grade der Reinheit desselben eine verschiedene ist, indem ganz reine Thone (Kaolin) zur Herstellung des Porzellans dienen[1]), solche, die durch gewisse Eisenhydroxyde gefärbt sind, als Material für die gewöhnlichen Töpferwaren[2]), und schliesslich die durch fremde Beimengungen stark verunreinigten Produkte zur Anfertigung der Ziegel[3]) u. s. w. verwandt werden. Im allgemeinen wird die Güte eines Thons durch die Farbe, Formfähigkeit und durch sein Verhalten beim Brennen bedingt. Grössere Mengen von Eisenoxydhydrat $= Fe_2(OH)_6$ verleihen demselben eine gelbe Farbe, welche durch das Brennen rot wird, indem sich das Hydroxyd unter Wasserverlust in rotes Oxyd verwandelt. Durch Sand verunreinigte (sog. magere) Thone sind weit weniger bildsam (plastisch) als sandfreie oder sandarme (sog. fette) Thone. Die Feuerbeständigkeit ist ferner umso grösser, je geringer der Gehalt an kohlensaurem Calcium (bezw. Magnesium) und unzersetztem Feldspat ist, weil diese Substanzen bei höheren Temperaturen sich verflüssigen und dadurch leichtere Schmelzbarkeit bedingen. Man unterscheidet gewöhnlich nach der Reinheit und der von letzterer abhängigen Art der Verwendung[4]) folgende Sorten:

1). Kaolin oder Porzellanthon,

2). Pfeifenthon, Fayencethon, feuerfester Thon,

---

[1]) Siehe Erkl. 1066.
[2]) „ „ 1067.
[3]) „ „ 1068.
[4]) „ „ 1069.

verwendeten letztere ganz allgemein und seit dem 12. Jahrhundert wurden auch in Deutschland Ziegelsteine verfertigt. Ebenfalls reicht die Kenntnis der Töpferglasur sehr weit zurück, da die alten Aegypter in äusserst geschickter Weise die einfachen irdenen Geschirre, wie sie zunächst verwendet wurden, mit bunter Emaille (Glasur) zu überziehen verstanden. Das Porzellan ist von den Chinesen entdeckt, blieb jedoch den alten Kulturvölkern unbekannt. In Europa erfand im Jahre 1703 *Böttger* auf der Festung Königstein, wohin er gebracht war, um Gold zu machen, zunächst ein braunrotes Steinzeug und einige Jahre später das weisse Porzellan. Kurze Zeit darauf (1710) wurde in Meissen die erste Porzellanfabrik gegründet, welche Staatseigentum war. Weitere Fabriken — ebenfalls Staatsanstalten — wurden dann in Fürstenberg (1744), in Berlin (1760) u. s. w. eröffnet. Von hier aus verbreitete sich diese Kunst nach Frankreich und England.

Erkl. 1070. Hydraulischer Mörtel oder Wassermörtel wird in der Weise fabriziert, dass man ein inniges Gemenge von Kalkstein und Thon mit wenig Wasser in würfelförmige Stücke formt, diese an der Luft trocknet und dann in Schacht- oder Ringöfen bei Weissglut so lange brennt, bis die Masse unter Kohlendioxydverlust graue Farbe mit einem Stich ins Grünliche angenommen hat. Die feingepulverte grünlichgraue Masse bildet den sog. Portlandcement des Handels. Von demselben unterscheidet sich der Romancement insofern, als zu seiner Bereitung natürlich vorkommende thonige Kalksteine an Stelle eines erst bereiteten Gemisches von kohlensaurem Kalk und Thon direkt verwandt werden. Die Wirkung dieser hydraulischen Mörtel ist nach *Fuchs* darauf zurückzuführen, dass nach dem Anrühren mit Wasser zunächst an der Oberfläche Bildung von kohlensaurem Calcium stattfindet, welches ein Eindringen des Wassers verhindert und dass gleichzeitig im Innern der Prozess der Silikatbildung unter Entstehen von Calcium- oder Aluminiumcalciumsilikaten (eigentliche Erhärtung) verläuft.

Erkl. 1071. Mit dem Namen „Ultramarin“ bezeichnete man früher eine wertvolle Farbe, welche aus dem in der Natur als Mineral vorkommenden seltenen Lasurstein dargestellt wurde. Als man die Zusammensetzung desselben aufgefunden und analytisch festgestellt hatte, dass derselbe aus einer Doppelverbindung von Aluminiumnatriumsilikat mit Natriumpolysulfiden besteht, versuchte man die bis dahin äusserst kostbare Farbe künstlich auf billigerem Wege darzustellen. Zur Zeit wird das Ultramarin in grossen Mengen fabrikmässig erzeugt, indem ein Gemisch von Thon und Soda (resp. Natriumsulfat) unter Zusatz von Schwefel und Kohle bei Luftabschluss erhitzt wird. Hierbei entsteht zunächst ein grünes Produkt (grünes Ultramarin), welches nach sorgfältigem Waschen mit Wasser beim Erhitzen mit Schwefel an freier

3). Töpferthon, Ziegelthon,
4). Lehm.

Ausser als Material zur Herstellung der sog. gebrannten Waren oder Thonwaren dient der Thon zur Fabrikation des hydraulischen Mörtels [1]) [Wassermörtels] und des Ultramarins [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1070.
[2]) „ „ 1071.

Luft das eigentliche (blaue) Ultramarin liefert, welches die gleiche Zusammensetzung wie das aus natürlichem Lasurstein gewonnene Produkt besitzt. Da das Ultramarin von Salzsäure in der Weise zersetzt wird, dass unter Ausscheidung von Schwefel und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff die Farbe vollständig verschwindet, so ist die Gegenwart eines Polysulfids erwiesen, welches in Verbindung mit dem Aluminiumnatriumsilikat die Färbung veranlasst.

II. Ueber das Beryllium.

Symbol = Be. Atomgewicht = 9,0. Zweiwertig.

Frage 242. Wie wird metallisches Beryllium gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das metallische Beryllium[1]) wird erhalten:

1). durch Glühen von wasserfreiem Berylliumchlorid mit Natrium in sauerstofffreier Atmosphäre, wobei es sich im Sinne der Gleichung:

$$BeCl_2 + 2Na = Be + 2NaCl$$

Berylliumchlorid, Natrium, Beryllium, Chlornatrium

bildet, oder

2). durch Zusammenschmelzen von Chlorberyllium-Chlorkalium mit Natrium entsprechend der Gleichung:

$$(BeCl_2 + KCl) + 2Na = Be + KCl + 2NaCl$$

Chlorberyllium-Chlorkalium, Natrium, Beryllium, Chlorkalium, Chlornatrium

Beim Behandeln der so erhaltenen Schmelzen mit Wasser, welches die Chloride — auch etwa unzersetztes Berylliumchlorid — löst, hinterbleibt das metallische Beryllium in Form kleiner, glänzender Kügelchen.

Das Beryllium bildet in metallischem Zustande ein weisses, sehr dehnbares Metall vom spezifischen Gewicht 1,64. In kompakter Form überzieht es sich an der Luft mit einer Oxydschicht erst dann, wenn man erwärmt, wobei eine Verbrennung jedoch nicht stattfindet. Nur, wenn es fein verteilt ist (als Pulver), lässt

[1]) Siehe die Erkl. 1072 und 1073.

Erkl. 1072. Das Berylliummetall wurde zuerst (1828) von *Wöhler* aus dem Chlorid mittelst Kalium gewonnen, nachdem (1797) *Vauquelin* in dem Mineral Beryll ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) das Oxyd — damals Beryll oder Beryllerde genannt — aufgefunden hatte.

Erkl. 1073. Das Beryllium findet sich hauptsächlich in dem hexagonal kristallisierenden Beryll = $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, ferner in dem rhomboedrischen Phenakit = Be_2SiO_4 und dem rhombischen Chrysoberyll, welcher das Berylliumsalz des Aluminiumdihydrats darstellt und die Zusammensetzung: $Al_2O_2(O_2Be)$ besitzt. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Berylliums und seiner Verbindungen verwendet man fast ausschliesslich den verhältnismässig häufig vorkommenden Beryll. Erwähnt sei, dass die gras- bis apfelgrünen glattflächigen Kristalle des Berylls die als Edelsteine geschätzten Smaragden sind. Die Färbung soll von einem (geringen) Gehalt an Chromoxyd herrühren.

Erkl. 1074.* Während Magnesium, auch in grösseren Stücken zur Entzündung gebracht, unter lebhafter Lichtentwickelung verbrennt, vermag das demselben in mancher Hinsicht ähnliche Beryllium dies nicht.

Erkl. 1075. Beim Uebergiessen von metallischem Beryllium mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, löst sich dasselbe, indem es unter Wasserstoffentwickelung entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Beryllium}}{Be} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Beryllium}}{BeSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

in (lösliches) Berylliumsulfat übergeführt wird.

Erkl. 1076. Von Alkalilaugen, z. B. Natronlauge, wird das Beryllium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Beryllium}}{Be} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Natriumberyllat}}{Be(ONa)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

in das lösliche Natronsalz des Beryllhydroxyds verwandelt.

es sich leicht entzünden [1]) und verbrennt dann mit lebhaftem Funkensprühen. Wasser wird selbst beim Kochen von demselben nicht zersetzt, in verdünnter Salz- und Schwefelsäure [nicht Salpetersäure] [2]), sowie in Kali- und Natronlauge [3]) ist es leicht löslich. Bei starker Rotglut schmilzt es und verdampft selbst bei starker Weissglühhitze nur in geringen Spuren.

[1]) Siehe Erkl. 1074.
[2]) „ „ 1075.
[3]) „ „ 1076.

103). Ueber die Verbindungen des Berylliums.

Frage 243. Was ist über die wichtigeren Verbindungen des Berylliums anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind nur die folgenden Berylliumverbindungen [1]):

a). Berylliumoxyd = BeO,
b). Berylliumhydroxyd = $Be(OH)_2$,
c). Berylliumnitrat = $Be(NO_3)_2$,
d). Berylliumkarbonat = $Be(CO_3)_2$,
e). Berylliumchlorid = $BeCl_2$,
f). Berylliumsulfat = $BeSO_4$,
g). Berylliumorthophosphat = $Be_3(PO_4)_2$.

1). Das **Berylliumoxyd** oder die Beryllerde = BeO wird am einfachsten aus dem Berylliumhydroxyd = $Be(OH)_2$ dargestellt. Dieses verliert beim Erhitzen ein Molekul Wasser entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Berylliumhydroxyd}}{Be(OH)_2} = \underset{\text{Berylliumoxyd}}{BeO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dasselbe bildet ein amorphes weisses, unschmelzbares [2]) Pulver vom spezifischen Gewicht 3,08. Bei andauerndem Erhitzen auf Weissgluttemperatur verwandelt es sich in eine kristallinische, aus kleinen Nädelchen bestehende Masse, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Säuren ist es als amorphes Produkt leicht, in kristallinischer Form sehr schwer löslich. Aehnlich dem Alu-

Erkl. 1077. Die auf künstlichem Wege dargestellten Verbindungen des Berylliums finden keinerlei praktische Verwendung und besitzen mehr wissenschaftliches Interesse. Die in nebenstehender Zusammenstellung aufgezählten Verbindungen sind eingehender untersucht, während die übrigen zwar gleichfalls bekannt, aber nicht genauer untersucht sind.

Erkl. 1078. Da das Berylliumoxyd unschmelzbar ist, so lässt sich aus demselben durch Glühen mit Kohle, Eisen, metallischem Natrium oder anderen reduzierenden Substanzen Berylliummetall nicht gewinnen. Es ist aber reduzierbar, wenn über das aus Berylliumoxyd und Kohle bestehende innige Gemisch Chlor geleitet wird, weil bei dieser Reaktion Kohlenoxyd auftritt, dessen Sauerstoff dem Oxyd entstammt, und nur durch voraufgegangenes Entstehen von metallischem Beryllium die Bildung von Chlorberyllium entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Berylliumoxyd}}{BeO} + \underset{\text{Kohlenstoff (Kohle)}}{C} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Berylliumchlorid}}{BeCl_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO}$$

erklärt werden kann.

Erkl. 1079. Das Berylliumhydroxyd bildet das Ausgangsmaterial bei der Darstellung sämtlicher Beryllpräparate. Man gewinnt dasselbe fast ausschliesslich aus dem natürlich vorkommenden Beryll und zwar auf folgendem Wege: Das feingepulverte Mineral ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) wird mit dem doppelten Gewicht wasserfreier Pottasche vermischt und dieses Gemenge in einem Platintiegel so lange verschmolzen, bis die Kohlendioxydentwickelung (das Aufschäumen) beendigt ist. Hierbei findet eine Umsetzung

[1]) Siehe Erkl. 1077.
[2]) „ „ 1078.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

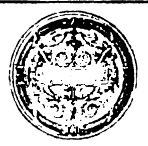
V. 22306

954. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 945. — Seite 337—352.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst,** der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. **sphärischen** Trigonometrie, **synthetischen** Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere **Analysis,** Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen** der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie;** des **Maschinen-, Strafsen-,** Eisenbahn-, **Wasser-, Brücken- u. Hochbau's;** der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 945. — Seite 337—352.

Inhalt:

Ueber die Verbindungen des Berylliums. — Ueber das Zirkonium. — Ueber die Verbindungen des Zirkoniums. — Ueber das Scandium. — Ueber die Verbindungen des Scandiums. — Ueber das Yttrium. — Ueber die Verbindungen des Yttriums.

Stuttgart 1891.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle **Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden** der **Lösungen** derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine Zeit** erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende **Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser,** Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

statt, welche sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$Be_3Al_2Si_6O_{18} + 6K_2CO_3 = 3BeO + Al_2O_3 + 6K_2SiO_3$$

Berylliumaluminiumsilikat („Beryll") · Kohlensaures Kalium (Pottasche) · Berylliumoxyd · Aluminiumoxyd (Thonerde) · Kieselsaures Kalium

Der Beryll wird zerlegt („aufgeschlossen"), indem ein Gemenge von Berylliumoxyd, Aluminiumoxyd (Thonerde) und kieselsaurem Kalium entsteht. Die Schmelze wird nach dem Zerreiben mit wenig überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis letztere zu entweichen anfängt. Dadurch werden obige Reaktionsprodukte in Berylliumsulfat, Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat unter Abscheidung von unlöslicher Kieselsäure verwandelt entsprechend der Gleichung:

$$BeO + Al_2O_3 + 6K_2SiO_3 + 10H_2SO_4 = BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6K_2SO_4 + 6H_2SiO_3 + 4H_2O$$

Beryllium-oxyd · Aluminium-oxyd · Metakieselsaures Kalium · Schwefelsäure · Schwefelsaures Beryllium · Schwefelsaures Aluminium · Schwefelsaures Kalium · Metakieselsäure · Wasser

Man behandelt das Schmelzprodukt weiter mit heissem Wasser, welches alles bis auf die Kieselsäure löst, filtriert von letzterer ab und verdampft das Filtrat, bis sich kein Alaun, dessen Bestandteile: Aluminium- und Kaliumsulfat in der Lösung vorhanden sind, mehr ausscheidet. Die Mutterlauge wird nun mit Ammonkarbonatlösung vermischt, um so die letzten Spuren von Aluminium und Eisen, welches dem Mineral fast stets beigemengt ist, als unlösliche Hydrate abzuscheiden, während Berylliumkarbonat als Doppelverbindung mit Ammonkarbonat gelöst bleibt. Die abfiltrierte Lösung der letzteren liefert nach dem Neutralisieren mit verdünnten Säuren und Uebersättigen mit Salmiakgeit reines farbloses Berylliumhydroxyd, welches aus dem Doppelsalz im Sinne der folgenden Gleichungen sich bildet:

$$BeCO_3 + (NH_4)_2CO_3 + 4HCl = BeCl_2 + 2NH_4Cl + 2CO_2 + 2H_2O$$

Kohlensaures Beryllium · Kohlensaures Ammonium · Chlorwasserstoffsäure · Berylliumchlorid · Ammoniumchlorid (Salmiak) · Kohlendioxyd · Wasser

$$BeCl_2 + 2(NH_3 + H_2O) = Be(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

Berylliumchlorid · Salmiakgeist · Berylliumhydroxyd · Ammoniumchlorid

Erkl. 1080. In Salmiakgeist ist das Berylliumoxydhydrat unlöslich, wird dagegen leicht von Ammonkarbonatlösung aufgelöst, indem sich gemäss der Gleichung:

miniumoxyd (der Thonerde) wird es auch von Alkalien gelöst.

2). Das **Berylliumhydroxyd** oder Berylliumoxydhydrat[1]) $= Be(OH)_2$ wird auf Zusatz von Salmiakgeist zu den wässerigen Lösungen der Berylliumsalze, z. B. aus schwefelsaurem Beryllium, gemäss der Gleichung:

$$BeSO_4 + 2(NH_3 + H_2O) = Be(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Berylliumsulfat · Salmiakgeist · Berylliumhydroxyd · Ammoniumsulfat

als farblose Gallerte abgeschieden, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat als wasserhaltige Verbindung von der Formel: $3Be(OH)_2 + 7H_2O$ liefert.

Das wasserhaltige, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Berylliumoxydhydrat $= 3Be(OH)_2 + 7H_2O$ bildet ein zartes, weisses Pulver, welches bei 100° wasserfrei wird. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich, indem es von letzteren, z. B. von verdünnter Schwefelsäure, entsprechend der Gleichung:

$$Be(OH)_2 + H_2SO_4 = Be(SO_4) + 2H_2O$$

Berylliumhydroxyd · Schwefelsäure · Schwefelsaures Beryllium · Wasser

in lösliche Salze (im vorliegenden Falle in schwefelsaures Salz) verwandelt wird. Auch von Alkalien[2]) wird es aufgelöst, wobei es gemäss der Gleichung:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Be(ONa)_2 + 2H_2O$$

Berylliumhydroxyd · Natriumhydroxyd · Natriumberyllat · Wasser

in die Natrium- bezw. Kaliumverbindung des Hydroxyds übergeführt wird. Diese so entstehenden Salze werden jedoch bei längerem Kochen in verdünnter wässeriger Lösung (also durch viel Wasser) wieder zersetzt, indem das Hydroxyd zurückgebildet wird und zur Ausscheidung gelangt. Beim Erhitzen verwandelt sich das Berylliumhydroxyd unter Wasserverlust in Oxyd.

---

[1]) Siehe Erkl. 1079.
[2]) „ „ 1080.

$$\underset{\text{Beryllium-hydroxyd}}{Be(OH)_2} + \underset{\text{Kohlensaures Ammonium}}{2(NH_4)_2CO_3} = \underset{\text{Berylliumammonium-karbonat}}{BeCO_3 + (NH_4)_2CO_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)}$$

eine leichtlösliche Doppelverbindung von Berylliumammoniumkarbonat bildet.

Erkl. 1081. Alle Salze des Berylliums reagieren alkalisch und besitzen süsslichen Geschmack, weshalb ersteres auch Glycium, vom griechischen *γλυκυς* (glykys) = süss, genannt worden ist.

Erkl. 1082. Die beim Erhitzen von salpetersaurem Beryllium zunächst entstehenden basischen Nitrate sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht eingehender untersucht.

Erkl. 1083. Versetzt man Beryllsalzlösung mit kohlensaurem Alkali (Soda oder Pottasche), so scheiden sich basische, nicht näher untersuchte Karbonate aus. Diese und das neutrale kohlensaure Salz werden von Ammonkarbonat gelöst unter Bildung leichtlöslicher Doppelsalze von Berylliumammoniumkarbonat.

Erkl. 1084. Ausser dem Chlorberyllium sind auch das Berylliumbromid, -jodid und -fluorid dargestellt.

Das Berylliumbromid ($BeBr_2$) bildet eine wasserhaltige, leicht zerfliessliche Masse, welche sich unzersetzt nicht entwässern lässt.

Jodberyllium (BeJ_2) ist gleichfalls äusserst zerfliesslich und sehr unbeständig, indem es sich an feuchter Luft schnell unter Freiwerden von Jod in Oxyd verwandelt.

Fluorberyllium ($BeFl_2$) ist als amorphe, leicht lösliche Masse erhalten worden, welche mit den Alkalifluoriden kristallisierbare Doppelsalze liefert, z. B. Berylliumkaliumfluorid = $BeFl_2 + 2KFl$.

Berylliumsalze der Chloroxysäuren sind nicht bekannt.

Zu erwähnen ist noch die Existenz eines Berylliumoxychlorids von der Formel: $Be_2OCl_2 = BeO + BeCl_2$. Dasselbe entsteht, wenn eine konzentrierte Chlorberylliumlösung mit amorphem Berylliumoxyd versetzt und vorsichtig eingedampft wird, wobei es als halbfeste Masse von obiger Zusammensetzung hinterbleibt.

3). Das **Berylliumnitrat** oder salpetersaure Beryllium[1]) = $Be(NO_3)_2$ lässt sich unter anderem durch Auflösen des Hydroxyds in verdünnter Salpetersäure darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Beryllium-hydroxyd}}{Be(OH)_2} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Beryllium}}{Be(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Beim Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösung scheidet es sich als wasserhaltiges Salz von der Formel: $Be(NO_3)_2 + 3H_2O$ aus. Dasselbe ist in Wasser löslich, schmilzt bei 60° in seinem Kristallwasser, wird bei 100° in basisches Salz[2]) verwandelt und oberhalb 200° vollständig zersetzt, indem nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Beryllium}}{Be(NO_3)_2} = \underset{\text{Beryllium-oxyd}}{BeO} + \underset{\text{Stickstoff-monoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauer-stoff}}{3O}$$

unter Sauerstoff- und Stickoxydentwickelung nichtflüchtiges Berylliumoxyd zurückbleibt.

4). Das **neutrale kohlensaure Beryllium** oder Berylliumkarbonat = $Be(CO_3)$ lässt sich nur in folgender (nicht einfachen) Weise erhalten. Man löst die auf Zusatz von kohlensauren Alkalien zu Beryllsalzlösungen sich ausscheidenden Gemische der basischen Beryllkarbonate[3]), welche wechselnde Zusammensetzung besitzen, in kohlensäurehaltigem Wasser und lässt die so entstandene Auflösung von saurem Karbonat neben Schwefelsäure in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Exsikkator eindampfen. Hierbei scheidet sich das neutrale Salz von der Formel: $BeCO_3 + 4H_2O$ in Form von kristallinischen Krusten aus. Dasselbe ist äusserst unbeständig und geht an der Luft fast momentan unter Abgabe von Kohlendioxyd in basische (nicht näher untersuchte) Salze über.

5). Das **Berylliumchlorid** oder Chlorberyllium[4]) = $BeCl_2$ lässt sich in

[1]) Siehe Erkl. 1081.
[2]) „ „ 1082.
[3]) „ „ 1083.
[4]) „ „ 1084.

Erkl. 1085. Eine wässerige Lösung von Chlorberyllium kann man auch durch Auflösen des Oxyds oder Hydroxyds in verdünnter Salzsäure darstellen gemäss den Gleichungen:

BeO	$+ 2HCl$	$= BeCl_2$	$+ H_2O$
Beryllium-oxyd	Chlor-wasserstoff-säure	Beryllium-chlorid	Wasser

$Be(OH)_2$	$+ 2HCl$	$= BeCl_2$	$+ 2H_2O$
Beryllium-hydroxyd	Chlor-wasserstoff-säure	Beryllium-chlorid	Wasser

Erkl. 1086. Schwefelberyllium oder Berylliummonosulfid = BeS ist durch Erhitzen von Berylliumpulver im Schwefeldampf dargestellt und als graue Masse beschrieben, aber nicht näher hinsichtlich seines chemischen Verhaltens untersucht.

Erkl. 1087. Von den Berylliumsalzen der Schwefelsäuren ist nur das Sulfat ($BeSO_4 + 4H_2O$) genauer bekannt. Da dasselbe sein letztes Molekul Kristallwasser erst in verhältnismässig hoher Temperatur (bei 180°) verliert, so wird demselben von vielen Chemikern die Formel: BeH_2SO_5 (= $BeSO_4 + H_2O$) zugeschrieben, um dadurch die festere Bindung des einen Molekuls Wasser zum Ausdruck zu bringen.

Erkl. 1088. Das Berylliumsulfat vermag mit schwefelsaurem Kalium ein kristallisierbares Doppelsalz von der Zusammensetzung: $BeSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ zu liefern, welches — ähnlich den Alaunen — in Wasser schwer löslich ist.

Erkl. 1089. Ausser dem neutralen (tertiären) Berylliumphosphat sind noch das Berylliumammoniumorthophosphat = $Be(NH_4)PO_4 + 7H_2O$ und das Berylliumpyrophosphat = $Be_2P_2O_7$ bekannt. Ersteres entsteht, wenn man Beryllsalzlösungen mit Dinatriumphosphatlösung und Salmiakgeist vermischt, gemäss der Gleichung:

$BeSO_4$	$+ Na_2HPO_4$	$+ (NH_3 + H_2O) =$
Schwefelsaures Beryllium	Dinatriumphosphat	Salmiakgeist

$Be(NH_4)PO_4$	$+ Na_2SO_4$	$+ H_2O$
Berylliumammoniumphosphat	Natriumsulfat	Wasser

An der Luft getrocknet enthält es 7 Molekule Kristallwasser, welche bei 100° entweichen. Beim Glühen geht es unter Verlust von Wasser und Ammoniak entsprechend der Gleichung:

$2Be(NH_4)PO_4$	$= Be_2P_2O_7$	$+ 2NH_3$	$+ H_2O$
Berylliumammoniumorthophosphat	Berylliumpyrophosphat	Ammoniak	Wasser

in pyrophosphorsaures Beryllium über.

wasserfreier Form analog dem Chlorsilicium u. s. w. durch Erhitzen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom gemäss der Gleichung:

BeO	$+ C$	$+ Cl_2$	$= BeCl_2$	$+ CO$
Beryllium-oxyd	Kohlenstoff (Kohle)	Chlor	Chlorberyllium	Kohlenmonoxyd

darstellen.

Wasserfrei bildet es farblose glänzende, hygroskopische Nadeln, welche leicht schmelzbar, flüchtig (sublimierbar) sind und an feuchter Luft schnell zerfliessen. In Wasser ist es leicht löslich und scheidet sich aus seinen wässerigen Lösungen[1]) beim Eindampfen derselben in wasserhaltigen Kristallen von der Formel: $BeCl_2 + 4H_2O$ aus. Diese zersetzen sich — in gleicher Weise wie Chlormagnesium — und können daher nicht in wasserfreies Salz übergeführt werden.

6). Das **neutrale schwefelsaure**[2]) **Beryllium** oder Berylliumsulfat = $BeSO_4$ entsteht beim Auflösen von Berylliumoxyd oder Berylliumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure entsprechend den Gleichungen:

BeO	$+ H_2SO_4$	$= BeSO_4$	$+ H_2O$
Beryllium-oxyd	Schwefel-säure	Schwefelsaures Beryllium	Wasser

$Be(OH)_2$	$+ H_2SO_4$	$= BeSO_4$	$+ 2H_2O$
Beryllium-hydroxyd	Schwefel-säure	Schwefelsaures Beryllium	Wasser

Es kristallisiert aus den obigen wässerigen Lösungen bei genügender Konzentration als wasserhaltiges Salz von der Formel: $BeSO_4 + 4H_2O$. In Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich; beim Erhitzen verliert es gegen 100° zwei Molekule seines Kristallwassers, indem es in das wasserärmere Salz: $BeSO_4 + 2H_2O$ übergeht, welches bei 150° in einfachgewässertes Salz ($BeSO_4 + H_2O$) verwandelt wird. Letzteres kann erst durch Erhitzen bei 180° in wasserfreies Salz ($BeSO_4$) übergeführt werden[3]). Dieses

[1]) Siehe Erkl. 1085.
[2]) „ die Erkl. 1086—1088.
[3]) „ Erkl. 1089.

Berylliumsalze der Arsen-, Antimon- und Borsäuren sind nicht dargestellt. Berylliumsilikat ist künstlich gleichfalls nicht bereitet, wiewohl als Mineral das orthokieselsaure Beryllium (Phenakit = Be_2SiO_4) existiert.

Erkl. 1090. Das Beryllium und seine Verbindungen sind in ihrem chemischen Verhalten dem Aluminium bezw. dessen Verbindungen sehr ähnlich, aber gleichzeitig auch dem Magnesium und den Magnesiumverbindungen. Wenn das Beryllium wegen seiner Zweiwertigkeit, wegen des zwischen seinen Salzen und denen des Magnesiums vorhandenen Isomorphismus von vielen Chemikern auch mit letzterem Element in eine Gruppe gestellt wird, so tritt doch andererseits in der Löslichkeit des metallischen Berylliums in Alkalilaugen, in der Beständigkeit desselben gegen Salpetersäure, in der Schwerlöslichkeit des (dem Alaun entsprechenden) Berylliumkaliumsulfats u. s. w. die nahe Verwandtschaft dieses Metalls zum Aluminium noch deutlicher zu Tage.

zersetzt sich schon beim schwachen Glühen, indem gemäss der Gleichung:

$$2BeSO_4 = 2BeO + 2SO_2 + O_2$$

Schwefelsaures Beryllium — Berylliumoxyd — Schwefeldioxyd — Sauerstoff

unter Freiwerden von Schwefeldioxyd und Sauerstoff Berylliumoxyd gebildet wird.

7). Das **neutrale orthophosphorsaure Beryllium**[1]) oder Berylliumorthophosphat = $Be_3(PO_4)_2$ bildet sich beim Vermischen von Beryllsalzlösungen mit Dinatriumphosphatlösung gemäss der Gleichung:

$$3BeSO_4 + 2Na_2HPO_4 = Be_3(PO_4)_2 + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Beryllium — Dinatriumphosphat — Berylliumorthophosphat — Schwefelsaures Natrium — Schwefelsäure

Es wird als amorpher weisser Niederschlag ausgeschieden, welcher sich in viel Wasser löst, im übrigen aber nicht weiter untersucht ist.

[1]) Siehe Erkl. 1090.

III. Ueber das Zirkonium.

Symbol = Zr. Atomgewicht = 90,5. Vierwertig.

Frage 244. Was ist über das metallische Zirkonium hinsichtlich seiner Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

Erkl. 1091. Das Zirkonium gehört zu den selteneren Elementen. Im freien Zustande ist es bisher nicht aufgefunden. Es bildet einen Bestandteil verschiedener, in der Natur nicht besonders häufig vorkommender Mineralien. Unter letzteren besitzt besondere Wichtigkeit der Zirkon ($ZrSiO_4$), welcher namentlich auf Ceylon gefunden wird. Derselbe bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des metallischen Zirkoniums und seiner Verbindungen. *Klaproth* hat im Jahr 1789 zuerst erkannt, dass in dem genannten Mineral eine bis dahin unbekannte Erde — nach jetziger Bezeichnungsweise „Oxyd" — enthalten sei, welche Zirkonerde genannt wurde und, wie spätere Untersuchungen zeigten,

Antwort. Das metallische Zirkonium (Zr) entsteht

1). in amorpher Form beim Glühen von wasserfreiem Fluorzirkonium-Fluorkalium mit metallischem Kalium gemäss der Gleichung:

$$(ZrFl_4 + 3NaFl) + 4K = Zr + 4KFl + 3NaFl$$

Fluorzirkonium-Fluorkalium — Kalium — Zirkonium — Fluorkalium — Fluornatrium

2). in kristallisiertem Zustande durch Zusammenschmelzen desselben Fluordoppelsalzes ($ZrFl_4 + 3NaFl$) mit

das Dioxyd (ZrO_2) darstellt. Durch Glühen von Fluorzirkonium-Fluorkalium ($ZrFl_4 + 3 KFl$) mit metallischem Kalium hat *Wöhler* 1824 das dem Zirkon (neben Silicium) zu Grunde liegende Element zuerst dargestellt. Letzteres wurde dementsprechend als Zirkonium bezeichnet.

Erkl. 1092. Die Porosität des amorphen Zirkoniums ist eine sehr grosse. Wird es z. B. im luftverdünnten Raum schwach erhitzt und dadurch die an demselben haftende Luft entfernt, so vermag es, wenn es nach dem Erkalten der gewöhnlichen Luft ausgesetzt wird, diese so energisch aufzunehmen, dass infolge der raschen Anhäufung von Luftsauerstoff innerhalb seiner Poren fast augenblicklich Selbstentzündung eintritt, wobei es zu Zirkondioxyd verbrennt.

Erkl. 1093. Bei der Darstellung von kristallisiertem Zirkonium durch Glühen von Fluorzirkonium-Fluornatrium mit überschüssigem Aluminium wird das metallische, bei der Reaktion entstehende Zirkonium von dem Aluminium gelöst und beim Erkalten scheidet es sich im Aluminium in jenen charakteristischen zinnweissen Blättchen ab. Man behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, welche ausser dem bei der Reaktion gebildeten Fluoraluminium und Fluornatrium auch das Aluminium löst, so dass kristallisiertes Zirkonium in fast reiner Form zurückbleibt.

Erkl. 1094. Das metallische Zirkonium besitzt in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit dem Silicium[1]). Wie letzteres ist es vierwertig, kommt amorph und kristallisiert vor, löst sich nur in Flusssäure u. s. w. Indessen bestehen doch gewisse Unterschiede zwischen beiden Elementen, so z. B. wird Silicium von Alkalilaugen gelöst, während Zirkonium erst beim Schmelzen mit den festen Alkalien in lösliche Form übergeführt wird; ferner löst sich Zirkonium bereits in verdünnter Fluorwasserstoffsäure sehr leicht auf, während Silicium nur von konzentrierter gelöst wird u. s. w.

[1]) Siehe Antwort auf Frage 880 Bd. I.

überschüssigem metallischem Aluminium im Kohlentiegel bei einer Temperatur von über 1000° (Temperatur des schmelzenden Kupfers) im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3(ZrFl_4 + 3 NaFl) + 4 Al = 3 Zr + 2 Al_2Fl_6 + 9 NaFl$$

Fluorzirkonium-Fluornatrium, Aluminium, Zirkonium, Aluminiumfluorid, Natriumfluorid

Das Zirkonium[1]) kommt amorph und kristallisiert vor. In ersterer Form bildet es ein russähnliches, sehr poröses[2]) schwarzes Pulver, welches durch Druck (z. B. durch Reiben mit einem Pistill) graphitartigen Glanz annimmt und an der Luft leicht zu Zirkondioxyd (ZrO_2) verbrennt. Von den gewöhnlichen Säuren wird es nicht angegriffen, nur von Fluorwasserstoffsäure wird es unter Wasserstoffentwickelung zu Fluorzirkonium gelöst entsprechend der Gleichung:

$$Zr + 4 HFl = ZrFl_4 + 2 H_2$$

Zirkonium, Fluorwasserstoffsäure, Fluorzirkonium, Wasserstoff

Die kristallisierte[3]) Modifikation stellt zinnweisse, stark glänzende, spröde Blättchen dar, welche das spezifische Gewicht 4,15 und bedeutende Härte besitzen. An der Luft ist dasselbe sehr beständig, indem es sich selbst bei Weissglut nur oberflächlich oxydiert und erst im Knallgasgebläse langsam verbrannt werden kann (unter Bildung von Zirkondioxyd $= ZrO_2$). Wie das amorphe Produkt wird es nur von Flusssäure gelöst, durch welche es gleichfalls in Fluorzirkonium verwandelt wird. Sowohl in kristallisierter als auch in amorpher Form besitzt das Zirkoniummetall die Eigenschaft, beim Schmelzen mit Alkalien sich zu oxydieren. Das Zirkonium gleicht in seinem physikalischen und chemischen Verhalten mehr dem Silicium[4]) als dem Aluminium.

[1]) Siehe Erkl. 1091.
[2]) „ „ 1092.
[3]) „ „ 1093.
[4]) „ „ 1094.

104). Ueber die Verbindungen des Zirkoniums.

Frage 245. Was ist von den wichtigeren Verbindungen des Zirkoniums anzuführen?

Erkl. 1095. Auch die Verbindungen des Zirkoniums zeigen grosse Analogie mit denen des Siliciums; unter anderem entspricht das Zirkoniumdioxyd (ZrO_2) dem Siliciumdioxyd (SiO_2). Die Chlor-, Brom- und Fluorverbindungen der beiden Elemente besitzen ausser in ihrer Zusammensetzung auch im chemischen Verhalten manche Aehnlichkeit u. s. w.

Erkl. 1096. Ueber die Entdeckung des Zirkondioxyds, der Zirkonerde, vgl. Erkl. 1090.

Erkl. 1097. Das Zirkoniumhydroxyd ist diejenige Verbindung, welche bei der Verarbeitung des natürlichen Zirkons stets an letzter Stelle erhalten wird.

Die Zersetzung des Zirkons kann in der Weise ausgeführt werden, dass man das sorgfältig pulverisierte Mineral mit kohlensaurem Natrium (wasserfreier Soda) zusammenschmilzt. Entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Zirkonsilikat (Zirkon)}}{Zr(SiO_4)} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{2\,Na_2CO_3} = \underset{\text{Natriumzirkonat}}{Na_2ZrO_3} + \underset{\text{Natriummetasilikat}}{Na_2SiO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2}$$

bildet sich hierbei unter Entweichen von Kohlendioxyd ein Gemenge von Natriumzirkonat und metakieselsaurem Natrium. Durch Behandeln der Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure werden diese beiden Salze unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium in Zirkoniumtetrachlorid und Kieselsäure (gelatinöse) zersetzt, wie es sich durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$\underset{\text{Natriumzirkonat}}{Na_2ZrO_3} + \underset{\text{Natriummetasilikat}}{Na_2SiO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{8\,HCl} = \underset{\text{Zirkoniumtetrachlorid}}{ZrCl_4} + \underset{\text{Metakieselsäure}}{H_2SiO_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{4\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung wird die Kieselsäure unlöslich und das Zirkoniumchlorid durch die Einwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Zirkoniumtetrachlorid}}{ZrCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Zirkoniumoxychlorid}}{ZrOCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2\,HCl}$$

in Zirkoniumoxychlorid verwandelt. Dieses und das Chlornatrium gehen bei der Behandlung des Eindampfungsprodukts mit Wasser in Lösung; durch Salmiakgeist wird nun das Zirkonium in Form seines schwerlöslichen Hydrats = $Zr(OH)_4$ abgeschieden:

Antwort. Genauer untersucht sind folgende Zirkonverbindungen [1]:

a). Zirkoniumdioxyd . = ZrO_2,
b). Salpetersaures Zirkonium . . . . . = $Zr(NO_3)_4$,
c). Zirkoniumchlorid . = $ZrCl_4$,
d). Zirkoniumbromid . = $ZrBr_4$,
e). Zirkoniumfluorid . = $ZrFl_4$,
f). Schwefelsaures Zirkonium . . . . . = $Zr(SO_4)_2$.

1). Das **Zirkoniumdioxyd** oder die Zirkonerde [2] = ZrO_2 wird durch Glühen von Zirkoniumhydroxyd [3] erhalten gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Zirkoniumhydroxyd}}{Zr(OH)_4} = \underset{\text{Zirkoniumdioxyd (Zirkoniumerde)}}{ZrO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Dasselbe bildet ein weisses, perlglänzendes, sehr hartes Pulver vom spezifischen Gewicht 5,5—5,7. Es ist in Wasser absolut unlöslich, auch in Alkalilaugen und verdünnten Säuren löst es sich nicht, nur durch Zusammenschmelzen mit Alkalien bezw. Alkalikarbonaten und durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wird es in lösliche Form übergeführt. Beim Verschmelzen mit Alkalien geht es im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Zirkoniumdioxyd}}{ZrO_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Natriumzirkonat}}{ZrO(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

in sog. Natriumzirkonat über, neben welchem Wasser entsteht, das bei der Schmelztemperatur verdampft. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Zirkoniumdioxyd}}{ZrO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Zirkonium}}{Zr(SO_4)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

in schwefelsaures Zirkonium übergeführt, welches in Wasser löslich ist.

---

[1] Siehe Erkl. 1095.
[2] „ „ 1096.
[3] „ „ 1097.

$$ZrOCl_2 + 2(NH_3 + H_2O) + H_2O = Zr(OH)_4 + 2NH_4Cl$$

Zirkonium-oxychlorid, Salmiakgeist, Wasser, Zirkonium-tetrahydrat, Chlorammonium

Eine zweite Methode, um den Zirkon aufzuschliessen, d. h. in lösliche Form überzuführen, ist die folgende:

Das pulverförmige Mineral wird mit überschüssigem Fluorwasserstofffluorkalium ($KFl + HFl$) verschmolzen, wobei gemäss der Gleichung:

$$ZrSiO_4 + 6(KFl + HFl) = K_2ZrFl_6 + K_2SiFl_6 + 2KOH + 2H_2O$$

Zirkonium-silikat (Zirkon), Fluorwasserstoff-Fluorkalium, Zirkonfluorkalium, Kieselfluorkalium, Kaliumhydroxyd, Wasser

neben Kaliumhydroxyd und Wasser Zirkonfluorkalium und Kieselfluorkalium entstehen. Beim Auslaugen der erkalteten Schmelze mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure löst sich nur Zirkonfluorkalium, während die Siliciumverbindung wegen ihrer Unlöslichkeit zurückbleibt. Das Zirkondoppelsalz wird durch Eindampfen der fluorwasserstoffsauren Lösung zunächst abgeschieden (es kristallisiert dabei in rhombischen Prismen aus) und dann mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, wobei es nach der Gleichung:

$$K_2ZrFl_6 + H_2SO_4 = Zr(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 6HFl$$

Zirkonfluorkalium, Schwefelsäure, Schwefelsaures Zirkonium, Schwefelsaures Kalium, Fluorwasserstoffsäure

in schwefelsaures Salz übergeht, neben welchem Kaliumsulfat und Flusssäure entstehen, welche entweicht. Aus der Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser das Zirkonium in der oben angegebenen Weise als Tetrahydrat ausgefällt.

Das Zirkoniumtetrahydrat = $Zr(OH)_4$ bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher beim vorsichtigen Erhitzen ein Molekul Wasser verliert und in das Dihydrat = $ZrO(OH)_2$ übergeht. Letzteres entsteht auch, wenn das Tetrahydrat mit heissem Wasser digeriert wird. Während dieses sich in verdünnten Säuren leicht auflöst (in Salzsäure zu Zirkoniumtetrachlorid, in Schwefelsäure zu Zirkoniumsulfat, in Salpetersäure zu Zirkoniumnitrat u. s. w.) ist das Dihydrat — wie die Metakieselsäure von der analogen Zusammensetzung: $SiO(OH)_2$ — in Säuren nur schwer löslich.

Die dem Zirkoniumdihydrat, der Metazirkonsäure, entsprechenden Salze, welche beim Verschmelzen des Zirkoniumdioxyd mit Alkalien oder deren Karbonaten entsprechend den Gleichungen:

$$ZrO_2 + 2NaOH = ZrO(ONa)_2 + H_2O$$

Zirkonium-dioxyd, Natrium-hydroxyd, Natriumzirkonat oder Metazirkonsaures Natrium, Wasser

2). Das **salpetersaure Zirkonium** oder Zirkoniumnitrat = $Zr(NO_3)_4$ entsteht, wenn Zirkoniumhydroxyd in wenig überschüssiger verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung an der Luft bis zur beginnenden Kristallisation verdampft wird. Hierbei scheidet sich das gemäss der Gleichung:

$$Zr(OH)_4 + 4HNO_3 = Zr(NO_3)_4 + 2H_2O$$

Zirkonium-hydroxyd, Salpeter-säure, Salpetersaures Zirkonium, Wasser

entstandene neutrale Nitrat in kristallinischer Form ab.

Dasselbe ist in Wasser löslich und wird beim Erhitzen (gegen 100°) zersetzt, indem es gemäss der Gleichung:

$$Zr(NO_3)_4 = Zr(N_2O_7) + N_2O_5$$

Salpetersaures Zirkonium, Pyrosalpetersaures Zirkonium, Stickstoffpentoxyd

unter Abgabe von Stickstoffpentoxyd in sog. pyrosalpetersaures [1]) Salz verwandelt wird.

3). Das **Zirkoniumchlorid** oder Chlorzirkonium = $ZrCl_4$ wird ähnlich dem Siliciumtetrachlorid durch Glühen eines innigen Gemisches von Zirkondioxyd und Kohle in trockener Chloratmosphäre erhalten, wobei es sich nach der Gleichung:

$$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + 2CO$$

Zirkonium-dioxyd, Kohlenstoff (Kohle), Chlor, Zirkonium-tetrachlorid, Kohlenoxyd

bildet.

Es stellt eine weisse kristallinische Masse dar, welche infolge ihrer Flüchtigkeit sublimiert. Von Wasser wird es unter starker Selbsterwärmung gelöst, zugleich aber zersetzt und zwar entsprechend der Gleichung:

$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl$$

Zirkonium-tetrachlorid, Wasser, Zirkonium-oxychlorid, Chlorwasserstoffsäure

in Zirkoniumoxychlorid [2]) verwandelt. Das-

[1]) Siehe Erkl. 1098.
[2]) „ „ 1099.

$$ZrO_2 + Na_2CO_3 = ZrO(ONa)_2 + CO_2$$

Zirkoniumdioxyd, Natriumkarbonat, Natriumzirkonat oder Metazirkonsaures Natrium, Kohlendioxyd

entstehen, sind wenig beständig und werden schon in wässeriger Lösung langsam zersetzt, indem sich gemäss der Gleichung:

$$ZrO(ONa)_2 + 3H_2O = Zr(OH)_4 + 2NaOH$$

Natriumzirkonat, Wasser, Zirkoniumtetrahydrat, Natriumhydroxyd

unlösliches Zirkoniumtetrahydrat neben Natriumhydroxyd bildet.

Erkl. 1098. Das beim Erhitzen von Zirkoniumnitrat entstehende pyrosalpetersaure Salz $= ZrN_2O_7$ bildet ein Salz der sonst wenig bekannten Pyrosalpetersäure ($H_4N_2O_7$). Diese kann man sich in der Weise entstanden denken, dass zu 2 Molekulen gewöhnlicher Salpetersäure 1 Molekul Wasser hinzugetreten ist:

$$2HNO_3 + H_2O = H_4N_2O_7$$

Gewöhnliche Salpetersäure, Wasser, Pyrosalpetersäure

Erkl. 1099. Das Zirkoniumoxychlorid ist in Wasser löslich und scheidet sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen in weissen sternförmigen, wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung: $ZrOCl_2 + 9H_2O$ aus.

Erkl. 1100. Von den Doppelsalzen des Zirkoniumtetrachlorids mit anderen Haloidsalzen sei das Chlorzirkonium-Chlornatrium erwähnt, welches beim Auflösen von Zirkoniumtetrahydrat in verdünnter Salzsäure und Eindampfen dieser Lösung unter Zusatz von Chlornatrium erhalten wird. Es besitzt die Zusammensetzung: $ZrCl_4 + 2NaCl$.

Erkl. 1101. Auch das Zirkoniumoxybromid ist in Wasser löslich. Aus konzentrierter Lösung scheidet es sich in wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung: $ZrOBr_2 + 7H_2O$ aus.

Erkl. 1102. Das Zirkoniumtetrafluorid kann ebenfalls durch Erhitzen von Zirkondioxyd (Zirkonerde) und Flussspat in trockenem Chlorwasserstoffgas gewonnen werden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$ZrO_2 + 2CaFl_2 + 4HCl = ZrFl_4 + 2CaCl_2 + 2H_2O$$

Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde), Fluorcalcium (Flussspat), Chlorwasserstoffsäure, Zirkoniumtetrafluorid, Chlorcalcium, Wasser

Eine Lösung von Fluorzirkonium lässt sich ferner durch Auflösen von Zirkontetrahydrat in verdünnter Fluorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

selbe besitzt ferner die Eigenschaft, mit gewissen Haloidsalzen kristallisierbare Doppelsalze [1]) zu bilden.

4). Das **Zirkoniumtetrabromid** oder das Bromzirkonium $= ZrBr_4$ wird in analoger Weise, wie das Chlorid, durch Ueberleiten von trockenem Bromdampf über ein zum Glühen erhitzes Gemenge von Zirkondioxyd und Kohle dargestellt. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$ZrO_2 + 2C + 2Br_2 = ZrBr_4 + 2CO$$

Zirkoniumdioxyd, Kohlenstoff (Kohle), Brom, Zirkoniumtetrabromid, Kohlenoxyd

Dasselbe bildet ein weisses kristallinisches Pulver, lässt sich leicht verflüchtigen (schon über einfacher Gasflamme) und wird von Wasser unter lebhafter freiwilliger Erwärmung in lösliches Zirkoniumoxybromid [2]) übergeführt:

$$ZrBr_4 + H_2O = ZrOBr_2 + 2HBr$$

Zirkoniumtetrabromid, Wasser, Zirkoniumoxybromid, Bromwasserstoffsäure

5). Das **Zirkoniumtetrafluorid** [3]) oder Fluorzirkonium $= ZrFl_4$ lässt sich durch Erhitzen eines Gemenges von Zirkonsilikat (natürlichem Zirkon) und Flussspat im Chlorwasserstrom gemäss der Gleichung:

$$ZrSiO_4 + 2CaFl_2 + 2HCl = ZrFl_4 + CaCl_2 + CaSiO_3 + H_2O$$

Zirkonsilikat (Zirkon), Fluorcalcium (Flussspat), Chlorwasserstoffsäure, Zirkoniumtetrafluorid, Chlorcalcium, Calciummetasilikat, Wasser

darstellen, wobei ein Gemisch von Zirkoniumfluorid, Chlorcalcium und metakieselsaurem Calcium entsteht, aus welchem das erstere infolge seiner Flüchtigkeit durch Erhitzen bis zur Weissglut (durch Sublimieren) isoliert werden kann.

Auf diese Weise in wasserfreier Form erhalten, stellt es eine farblose, undeut-

---

[1]) Siehe Erkl. 1100.
[2]) „ „ 1101.
[3]) „ „ 1102.

$$Zr(OH_4) + 4HFl = ZrFl_4 + 4H_2O$$

Zirkonium-tetrahydrat, Fluorwasserstoffsäure, Zirkonium-tetrafluorid, Wasser

erhalten. Aus so gewonnenen konzentrierten Lösungen scheidet es sich in wasserhaltiger Form ($ZrFl_4 + 3H_2O$) aus.

Erkl. 1103. Die Zirkoniumdoppelfluoride werden am einfachsten in folgender Weise dargestellt:

Man löst frischgefälltes Zirkoniumtetrahydrat in verdünnter überschüssiger Flusssäure, wobei sich gemäss der Gleichung:

$$Zr(OH)_4 + 7HFl = H_2ZrFl_6 + HFl + 4H_2O$$

Zirkonium-tetrahydrat, Fluorwasserstoffsäure, Zirkonfluorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Wasser

Zirkonfluorwasserstoffsäure bildet, und neutralisiert die so erhaltene Lösung mit dem entsprechenden kohlensauren Salz. Nimmt man z. B. kohlensaures Kalium, so entsteht entsprechend der Gleichung:

$$2H_2ZrFl_6 + 2HFl + 3K_2CO_3 =$$

Zirkoniumfluorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kohlensaures Kalium

$$2(ZrFl_4 + 3KFl) + 3H_2O + 3CO_2$$

Fluorzirkonium-Fluorkalium, Wasser, Kohlendioxyd

Fluorzirkonium-Fluorkalium.

Erkl. 1104. Wenn Lösungen von Zirkonsalzen mit schwefelsaurem Alkali vermischt werden, so bilden sich basische Salze von wechselnder Zusammensetzung. Auf Zusatz von schwefelsaurem Kali zu einer Lösung von salpetersaurem Zirkonium entsteht nach der Gleichung:

$$3Zr(NO_3)_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O = 3ZrO_2,SO_3 +$$

Salpetersaures Zirkonium, Schwefelsaures Kalium, Wasser, Basisch-schwefelsaures Zirkonium

$$12KNO_3 + 3H_2SO_4$$

Salpetersaures Kalium, Schwefelsäure

In gleicher Weise entstehen stets nur basische kohlensaure Zirkoniumsalze, wenn man zu der Lösung eines Zirkoniumsalzes kohlensaures Alkali hinzusetzt. Aus Zirkoniumnitrat und Soda bildet sich in wässeriger Lösung das basische Salz: $3ZrO_2,CO_2$ u. s. w.

Auch die Salze der Phosphor-, Arsen- und Borsäuren sind — soweit sie bekannt sind — nur in basischer Form erhalten.

Erkl. 1105. Das kieselsaure Zirkonium, welches auf künstlichem Wege durch Glühen von Zirkonerde in Fluorsiliciumdampf gemäss der Gleichung:

$$2ZrO_2 + SiFl_4 = ZrSiO_4 + ZrFl_4$$

Zirkoniumdioxyd, Siliciumtetrafluorid, Zirkoniumsilikat, Zirkoniumtetrafluorid

liche Kristallmasse dar. In Wasser und Säuren — ausser Flusssäure — ist es unlöslich, bei Weissglut lässt es sich unzersetzt sublimieren. In Fluorwasserstoffsäure löst es sich auf, und beim Eindampfen einer solchen Lösung scheidet sich das Fluorid als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung: $ZrFl_4 + 3H_2O$ aus. Dieses bildet kleine glänzende Prismen, welche sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung auflösen und beim Glühen in Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde) gemäss der Gleichung:

$$ZrFl_4 + 3H_2O = ZrO_2 + 4HFl + H_2O$$

Zirkonium-tetrafluorid, Wasser, Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde), Fluorwasserstoffsäure, Wasser

zerfallen. Mit Alkali- und verschiedenen Metallfluoriden vermag es charakteristische Doppelsalze[1]) zu bilden.

6). Das **neutrale schwefelsaure Zirkonium**[2]) oder Zirkoniumsulfat = $Zr(SO_4)_2$ entsteht beim Behandeln von Zirkondioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure, von welcher ersteres entsprechend der Gleichung:

$$ZrO_2 + 2H_2SO_4 = Zr(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Zirkoniumdioxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Zirkonium, Wasser

gelöst wird. Beim Eindampfen einer solchen schwefelsäurehaltigen Lösung scheidet es sich kristallisiert und zwar als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung: $Zr(SO_4)_2 + 4H_2O$ aus.

Dasselbe ist in Wasser, besonders in heissem, löslich und wird beim Glühen unter Abspaltung von Schwefelsäureanhydrid im Sinne der Gleichung:

$$Zr(SO_4)_2 = ZrO_2 + 2SO_3$$

Schwefelsaures Zirkonium, Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde), Schwefeltrioxyd

in Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde) zurückverwandelt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1103.
[2]) „ „ 1104.

neben (flüchtigem) Tetrafluorid entsteht, ist insofern wichtig, weil es kristallisiert die natürlich vorkommenden Zirkone bildet. Man kann letztere auch als aus einem Gemenge von Zirkondioxyd (Zirkonerde) und Siliciumdioxyd (Kieselerde) bestehend auffassen ($ZrSiO_4 = ZrO_2 + SiO_2$), für welche dann Isomorphismus anzunehmen ist. Eine Abart der Zirkone bilden die als Edelsteine vielfach benutzten sog. Hyazinthen.

Erkl. 1106. Von allgemeinen, für alle löslichen Zirkonsalze geltenden Reaktionen seien die folgenden erwähnt:

1). Kali-, Natronlauge und Salmiakgeist (auch Schwefelammonium) fällen aus allen Zirkonsalzlösungen unlösliches Zirkoniumtetrahydrat;
2). Kohlensäure, sowohl neutrale als einfachsaure, scheidet schwerlösliches basischkohlensaures Zirkonium ($3ZrO_2, CO_2$) ab.

Lösliche Aluminium- und Beryllsalze zeigen die gleichen Umsetzungen, aber das nach 1) (z. B. mittelst Natriumhydroxyd aus Zirkoniumnitrat) gemäss der Gleichung:

$$Zr(NO_3)_4 + 4NaOH = Zr(OH)_4 + 4NaNO_3$$

Salpetersaures Zirkonium — Natriumhydroxyd — Zirkoniumtetrahydrat — Salpetersaures Natrium

entstehende Zirkoniumtetrahydrat ist in überschüssigem Natron unlöslich, während Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) und Berylliumhydroxyd davon leicht gelöst werden.

IV. Ueber das Scandium.

Symbol = Sc. Atomgewicht = 44. Dreiwertig.

Anmerkung. Im ersten Bande ist vom Scandium das Atomgewicht irrtümlich = 45 statt = 44 und die Wertigkeit = Vier- statt Dreiwertig angegeben.

105). Ueber die Verbindungen des Scandiums.

Frage 246. Was ist über das Scandium und seine Verbindungen bemerkenswert?

Antwort. Das Scandium [1]), welches sich in einigen selteneren Mineralien (Euxenit, Gadolinit u. s. w.) findet, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt.

Von den Verbindungen des Scandiums sind die folgenden wichtig:

a). Scandiumoxyd . = Sc_2O_3,
b). Salpetersaures Scandium . . . . = $Sc_2(NO_3)_6$,
c). Schwefelsaures Scandium . . . . = $Sc_2(SO_4)_3$.

1). Das **Scandiumoxyd** oder die Scandinerde = Sc_2O_3 entsteht beim Glühen

[1]) Siehe Erkl. 1107.

Erkl. 1107. Der Name „Scandium“ ist auf das Vorkommen dieses Metalls in gewissen Mineralien zurückzuführen, welche fast ausschliesslich in Scandinavien gefunden werden. Das Element selbst ist erst 1879 gleichzeitig von *Nilson* und von *Cleve* entdeckt. Neben Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium, Cer, Lanthan und Didym bildet es einen Bestandteil verschiedener, sehr seltener Mineralien, wie Euxenit, Gadolinit, Orthit, Thorit u. s. w., die bislang nur in Schweden und Grönland aufgefunden worden sind. Im Jahre 1794 wurde von *Gadolin* in einem nach der Fundstätte: Ytterby in Schweden als „Ytterbit“ bezeichneten schwarzen Mineral eine bis dahin unbekannte, dem Aluminiumoxyd ähnliche Erde entdeckt, welche derselbe Ytter-

erde nannte. Zahlreiche Chemiker haben jenen Ytterbit, für welchen allmählich der Name Gadolinit in ausschliesslichen Gebrauch kam, eingehend analytisch untersucht, nach Ueberwindung grosser Schwierigkeiten neben den Hauptbestandteilen: Siliciumdioxyd, Thonerde, Eisenoxyd und jener Yttererde darin eine grosse Zahl anderer neuer Elemente nachgewiesen und die Trennung dieser kennen gelehrt.

Die im Gadolinit (Ytterbit) und anderen gleichfalls sehr seltenen Mineralien vorkommenden neuen Elemente lassen sich nach ihrem chemischen Verhalten in zwei Gruppen sondern:

a). Metalle der Gadoliniterde: Scandium, Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium;

b). Metalle der Ceriterde: Cer, Lanthan, Didym.

Die Trennung dieser beiden Reihen beruht darauf, dass die Metalle der Gadoliniterde Kaliumdoppelsulfate (Alaune) bilden, welche in Kaliumsulfatlösung (mit geringen Ausnahmen) löslich, während die von den Metallen der Ceriterde darin unlöslich sind. Die einzelnen Elemente selbst lassen sich in der Weise trennen, dass man deren salpetersauren Salze, welche wesentlich verschiedene Zersetzbarkeit besitzen, vorsichtig erhitzt.

Um die Seltenheit des Scandiums darzuthun, sei erwähnt, dass *Cleve* aus 4 Kilo Gadolinit nur 0,8 Gramm Scandiumoxyd erhalten konnte.

Durch sorgfältig ausgeführte Analysen des Scandiumsulfats wurde das Atomgewicht des Scandiums = 44 bestimmt.

Erkl. 1108. Das Scandiumoxyd ist auch aus dem Hydrat = $Sc_2(OH)_6$ darzustellen. Dieses scheidet sich als gelatinöse Masse auf Zusatz von Alkalien zu wässerigen Lösungen der Scandiumsalze, z. B. aus Scandiumsulfatlösung vermittelst Natronlauge, gemäss der Gleichung aus:

$$Sc_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH = Sc_2(OH)_6 + 3\,Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Scandium — Natriumhydroxyd — Scandiumhydroxyd — Schwefelsaures Natrium

In Wasser und Alkalien ist dasselbe unlöslich, beim Glühen geht es entsprechend der Gleichung:

$$Sc_2(OH)_6 = Sc_2O_3 + 3\,H_2O$$

Scandiumhydroxyd — Scandiumoxyd — Wasser

in Scandiumoxyd (Scandinerde) über.

Erkl. 1109. Auch das selenigsaure Scandium ist bekannt. Dasselbe scheidet sich (infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser) beim Vermischen neutraler Scandiumsulfatlösungen mit der erforderlichen Menge einer Lösung von selenigsaurem Natrium direkt aus. Seine Bildung ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$Sc_2(SO_4)_3 + 3\,Na_2SeO_3 = Sc_2(SeO_3)_6 + 3\,Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Scandium — Selenigsaures Natrium — Selenigsaures Scandium — Schwefelsaures Natrium

des schwefelsauren und salpetersauren Scandiums. Beide Salze werden gemäss den Gleichungen:

$$Sc_2(SO_4)_3 = Sc_2O_3 + 3\,SO_3$$

Schwefelsaures Scandium — Scandiumoxyd — Schwefeltrioxyd

$$Sc_2(NO_3)_6 = Sc_2O_3 + 3\,N_2O_5$$

Salpetersaures Scandium — Scandiumoxyd — Stickstoffpentoxyd

unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrid bezw. Salpetersäureanhydrid in Scandiumoxyd übergeführt.

Dasselbe [1]) bildet ein weisses lockeres, unschmelzbares Pulver vom spezifischen Gewicht 3,864 und ist in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure beim Erwärmen leicht löslich, indem es in die betreffenden Salze verwandelt wird; von Schwefelsäure z. B. wird es entsprechend der Gleichung:

$$Sc_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = Sc_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$$

Scandiumoxyd (Scandinerde) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Scandium — Wasser

als Scandiumsulfat gelöst.

2). Das **salpetersaure Scandium** oder Scandiumnitrat = $Sc_2(NO_3)_6$ wird durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure und Verdampfen der so entstehenden Lösung dargestellt. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$Sc_2O_3 + 6\,HNO_3 = Sc_2(NO_3)_6 + 3\,H_2O$$

Scandiumoxyd (Scandinerde) — Salpetersäure — Salpetersaures Scandium — Wasser

Aus konzentrierten Lösungen scheidet es sich in sternförmig angeordneten säulenförmigen Kristallen aus, welche in Wasser, besonders heissem, löslich sind, beim Erhitzen zunächst schmelzen und dann wieder erstarren, indem sich ein basisches Nitrat von unbekannter Zusammensetzung bildet. Bei höherer Temperatur findet vollständige Umsetzung zu Scandiumoxyd statt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1108.

Der unlösliche amorphe Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $Sc_2(SeO_3)_3 + H_2O$.

Erkl. 1110. Das Scandiumkaliumsulfat = $Sc_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ bildet sich auf Zusatz von gesättigter Kaliumsulfatlösung zu einer wässerigen Auflösung von neutralem Scandiumsulfat und kristallisiert nach einiger Zeit in meist zu Warzen vereinigten säulenförmigen Kristallen aus, welche an der Luft sehr beständig sind (selbst beim Erhitzen auf 100°), sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösen und in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich sind.

Erkl. 1111. Zu erwähnen ist ferner das schwerlösliche oxalsaure Scandium, welches aus neutralen Sulfatlösungen auf Zusatz von Oxalsäure abgeschieden wird, in Nadeln oder Prismen kristallisiert und folgende Zusammensetzung hat: $Sc_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$. Dieses Salz ist deshalb von Interesse, weil es wie die gleichfalls schwer- oder unlöslichen Oxalate der Gadoliniterdmetallen zur Trennung des Scandiums von anderen Elementen dienen kann.

3). Das **schwefelsaure Scandium**[1]) oder Scandiumsulfat = $Sc_2(SO_4)_3$, welches durch Auflösen des Oxyds in starker Schwefelsäure und Eindampfen bis zur Trockene gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Scandiumoxyd}}{Sc_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Scandium}}{Sc_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

in wasserfreier Form erhalten wird, stellt eine weisse Masse vom spezifischen Gewicht 2,579 dar, die sich in heissem Wasser leicht auflöst. Aus konzentrierter wässeriger Lösung scheidet sich das wasserhaltige Salz = $Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ aus. Dasselbe kristallisiert in Prismen, ist in Wasser sehr leicht löslich, an der Luft beständig und verwandelt sich bei 100° unter Verlust von 4 Molekulen Kristallwasser in das wasserärmere Salz: $Sc_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

[1]) Siehe die Erkl. 1109—1111.

V. Ueber das Yttrium.

Symbol = Y. Atomgewicht = 90. Vierwertig.

Frage 247. Was ist über das Yttrium anzuführen?

Antwort. Das metallische Yttrium[1]) wurde in reinem Zustande durch Elektrolyse des geschmolzenen Chloryttrium-Chlornatriums und durch Einwirkung von Natrium auf letztgenanntes Doppelsalz dargestellt. Die hierbei stattfindenden Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

$$\underbrace{Y_2Cl_6 + 2NaCl}_{\text{Chloryttrium-Chlornatrium}} = \underset{\text{Yttrium}}{Y_2} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

$$\underbrace{Y_2Cl_6 + 2NaCl}_{\text{Chloryttrium-Chlornatrium}} + \underset{\text{Natrium}}{6Na} = \underset{\text{Yttrium}}{Y_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{8NaCl}$$

d. h. durch den elektrischen Strom wird das Yttriumchlorid in seine Bestandteile: Yttrium und Chlorgas zerlegt, durch Natriummetall unter Abscheidung von metallischem Yttrium reduziert.

Es bildet ein schwarzgraues Pulver,

Erkl. 1112. Ueber das Vorkommen und die Entdeckung des Yttriums vgl. Erkl. 1107. Die Menge, bis zu welcher das Yttrium im Gadolinit enthalten ist, beträgt gegen 35 %.

Erkl. 1113. Das Atomgewicht des Yttriums ist aus dem schwefelsauren und oxalsauren Salz ermittelt.

[1]) Siehe die Erkl. 1112 und 1113.

welches an der Luft erhitzt mit lebhaftem Glanz zu Oxyd verbrennt. Auf Wasser wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur nur mässig, bei Siedehitze schneller ein, indem es unter Freiwerden von Wasserstoff sich in Oxyd verwandelt. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich; durch dieselben wird es in die betreffenden Salze übergeführt.

---

106). Ueber die Verbindungen des Yttriums.

Frage 248. Welche Yttriumverbindungen sind erwähnenswert?

Antwort. Von den Verbindungen[1]) des Yttriums besitzen die folgenden besondere Wichtigkeit:

a). Yttriumoxyd $= Y_2O_3$,

b). Salpetersaures Yttrium $= Y_2(NO_3)_6$,

c). Kohlensaures „ $= Y_2(CO_3)_3$,

d). Yttriumchlorid $= Y_2Cl_6$,

e). Yttriumbromid $= Y_2Br_6$,

f). Yttriumjodid $= Y_2J_6$,

g). Yttriumfluorid $= Y_2Fl_6$,

h). Schwefelsaures Yttrium $= Y_2(SO_4)_3$,

i). Orthophosphorsaures Yttrium . . . . $= Y_2(PO_4)_2$.

1). Das **Yttriumoxyd** $= Y_2O_3$, welches auch Yttererde oder Yttria genannt wird, hinterbleibt beim Glühen von Yttriumnitrat, Yttriumkarbonat u. s. w. Ersteres Salz zerfällt bei Glühhitze gemäss der Gleichung:

$$Y_2(NO_3)_6 = Y_2O_3 + 3N_2O_5$$

Salpetersaures Yttrium — Yttriumoxyd (Yttererde) — Stickstoffpentoxyd

unter Abgabe von Stickstoffpentoxyd resp. Stickoxyd und Sauerstoff glatt in Oxyd.

Dasselbe bildet eine schwere weisse, pulverförmige Masse vom spezifischen Gewicht 5,05, ist unschmelzbar, nicht flüchtig und strahlt beim Glühen rein weisses Licht aus. Von verdünnten Säuren wird es gelöst und in die betreffenden Salze übergeführt.

[1]) Siehe Erkl. 1114.

Erkl. 1114. Auch ein Yttriumhydroxyd $= Y_2(OH)_6$ ist bekannt. Ganz allgemein entsteht dasselbe beim Vermischen von Yttriumsalzlösungen mit Salmiakgeist oder Alkalilauge, aus salpetersaurem Yttrium z. B. entsprechend der Gleichung:

$$Y_2(NO_3)_6 + 6(NH_3 + H_2O) = Y_2(OH)_6 + 6NH_4NO_3$$

Salpetersaures Yttrium — Salmiakgeist — Yttriumhydroxyd — Salpetersaures Ammonium

Es bildet frisch gefällt eine farblose Gallerte, welche im trockenen Zustande noch 3 Molekule Wasser enthält $= Y_2(OH)_6 + 3H_2O$. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnten Säuren beim Erwärmen leicht löslich, in Alkalien unlöslich. Durch Einwirkung von Wasser auf die Yttererde (Yttriumoxyd) lässt es sich nicht gewinnen. Das Yttriumhydrat besitzt stark basische Eigenschaften; beim Liegen an der Luft nimmt es Kohlendioxyd auf unter Bildung von Yttriumkarbonat. Säuren vermag es zu neutralisieren und aus Ammoniumsalzen — ähnlich dem Calciumoxyd — das Ammoniak auszutreiben.

Erkl. 1115. Die Lösungen der Yttriumsalze sind farblos und besitzen süssen adstringierenden Geschmack. Zu ihrem Nachweise dienen folgende für alle lösliche Yttriumsalze geltenden Reaktionen.

1). Durch Kali, Natron und Salmiakgeist wird weisses, in Alkalien unlösliches Hydrat abgeschieden:

$$Y_2(SO_4)_3 + 6KOH = Y_2(OH)_6 + 3K_2SO_4$$

Schwefelsaures Yttrium — Kaliumhydroxyd — Yttriumhydrat — Schwefelsaures Kalium

2). Neutrales und einfachsaures kohlensaures Alkali fällen kohlensaures, im Ueberschuss des als Reagens benutzten Karbonats lösliches Yttriumkarbonat entsprechend den Gleichungen:

$$Y_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 = Y_2(CO_3)_3 + 3Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Yttrium — Kohlensaures Natrium (Soda) — Kohlensaures Yttrium — Schwefelsaures Natrium

$$Y_2(SO_4)_3 + 6NaHCO_3 = Y_2(CO_3)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O + 3CO_2$$

Schwefelsaures Yttrium — Einfachsaures kohlensaures Natrium — Kohlensaures Yttrium — Schwefelsaures Natrium — Wasser — Kohlendioxyd

3). Das als Reagens gebräuchliche, fast nur saures Karbonat enthaltende kohlensaure Ammon erzeugt in der Kälte Abscheidung von Hydrat gemäss der Gleichung:

$$Y_2(SO_4)_3 + 6NH_4HCO_3 = Y_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO_2$$

Schwefelsaures Yttrium — Saures kohlensaures Ammonium (gew. Ammonkarbonat) — Yttriumhydrat — Schwefelsaures Ammonium — Kohlendioxyd

Beim Erwärmen löst sich das Yttriumhydrat, indem es das überschüssige Karbonat unter Ammoniakentwickelung zersetzt und in lösliches kohlensaures Yttrium übergeht:

$$Y_2(OH)_6 + 3NH_4HCO_3 = Y_2(CO_3)_3 + 3NH_3 + 6H_2O$$

Yttriumhydrat — Saures kohlensaures Ammonium (gew. Ammoniumkarbonat) — Kohlensaures Yttrium — Ammoniak — Wasser

4). Kaliumsulfat ruft keinerlei Fällung hervor.

Erkl. 1116. Beim Erhitzen von Yttriumnitrat entsteht zunächst ein basisch-salpetersaures Salz gemäss der Gleichung:

$$2Y_2(NO_3)_6 = Y_4O_3(NO_3)_6 + 3N_2O_5$$

Neutrales salpetersaures Yttrium — Basisch-salpetersaures Yttrium — Stickstoffpentoxyd

Dasselbe kristallisiert aus Wasser in weissen Nadeln von der Zusammensetzung: $Y_4O_3(NO_3)_6 + 9H_2O$ oder $Y_2(NO_3)_6 + Y_2O_3 + 9H_2O$. Es ist an der Luft zerfliesslich, verliert sein Wasser erst bei hoher Temperatur und verwandelt sich beim Glühen in Yttriumoxyd.

Erkl. 1117. Das kohlensaure Yttrium lässt sich ebenfalls durch Einleiten von Kohlendioxyd in Wasser gewinnen, welches Yttriumhydroxyd suspendiert enthält, im Sinne der Gleichung:

$$Y_2(OH)_6 + 3CO_2 = Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$$

Yttriumhydroxyd — Kohlendioxyd — Yttriumkarbonat — Wasser

Erkl. 1118. Das Yttriumkarbonat besitzt die Eigenschaft, mit verschiedenen Alkalikarbonaten kristallisierbare Doppelkarbonate zu bilden. Dieselben lassen sich in der Weise darstellen, dass man das neutrale Salz in einer Auflösung von Soda, Ammonkarbonat u. s. w. auflöst und

2). Das **salpetersaure Yttrium** oder Yttriumnitrat [1]) $= J_2(NO_3)_6$ entsteht beim Behandeln von Yttriumoxyd (Yttria) mit Salpetersäure im Sinne der Gleichung:

$$Y_2O_3 + 6HNO_3 = Y_2(NO_3)_6 + 3H_2O$$

Yttriumoxyd — Salpetersäure — Salpetersaures Yttrium — Wasser

und kristallisiert aus so erhaltenen, durch Eindampfen konzentrierten wässerigen Lösungen als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung: $Y_2(NO_3)_6 + 12H_2O$. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, verwandelt sich beim Erhitzen zunächst in ein kompliziert zusammengesetztes basisches Salz [2]) und bei höherer Temperatur in Yttriumoxyd.

3). Das **kohlensaure Yttrium** [3]) oder Yttriumkarbonat $= Y_2(CO_3)_3$ scheidet sich auf Zusatz von Sodalösungen zu den Lösungen der Yttriumsalze aus, wobei — falls eine Lösung von salpetersaurem Salz verwendet wird — folgende Umsetzung stattfindet:

$$Y_2(NO_3)_6 + 3Na_2CO_3 = Y_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$$

Salpetersaures Yttrium — Kohlensaures Natrium — Kohlensaures Yttrium — Salpetersaures Natrium

Auf diesem Wege dargestellt enthält dasselbe 3 Molekule Wasser. Es ist in reinem Wasser schwer, in kohlendioxydhaltigem wenig, in Ammonsalzlösungen und kohlensauren Alkalien leichter löslich. Beim Glühen entweicht das gesamte Kohlendioxyd, indem Yttriumoxyd zurückbleibt.

4). Das **Chloryttrium** oder Yttriumchlorid $= Y_2Cl_6$ entsteht [4]) in wasserfreier Form beim Ueberleiten von getrocknetem Chlor über ein inniges Gemenge von Yttererde und Kohle im Sinne der Gleichung:

$$Y_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = Y_2Cl_6 + 3CO$$

Yttriumoxyd (Yttererde) — Kohlenstoff (Kohle) — Chlor — Chloryttrium — Kohlenstoffmonoxyd

[1]) Siehe Erkl. 1115.
[2]) „ „ 1116.
[3]) „ die Erkl. 1117 und 1118.
[4]) „ Erkl. 1120.

diese Lösungen einige Zeit stehen lässt. Von den so gewonnenen Doppelsalzen bildet das Yttriumnatriumkarbonat lange glänzende Nadeln von der Zusammensetzung: $Y_2(CO_3)_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O$; das Yttriumammoniumkarbonat stellt eine kristallinische Masse dar, welche die Zusammensetzung: $Y_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$ besitzt.

Erkl. 1119. Das dem kohlensauren Yttrium $= Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ analoge Oxalsäuresalz von der Zusammensetzung: $Y_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Oxalsäure zu den Lösungen saurer Yttriumsalze als pulverförmige Masse aus, die nach dem Trocknen bei 100° obige Zusammensetzung besitzt.

Erkl. 1120. Auch durch Auflösen von Yttriumhydroxyd in Salzsäure und Eindampfen der so entstandenen wässerigen Auflösung von Chloryttrium lässt sich letzteres als wasserhaltige Verbindung erhalten entsprechend der Gleichung:

$$Y_2(OH)_6 + 6HCl = Y_2Cl_6 + 6H_2O$$

Yttrium-hydroxyd	Chlorwasser-stoffsäure	Yttrium-chlorid	Wasser

Erkl. 1121. Chlorsaures und überchlorsaures Yttrium sind im Sinne der Gleichungen:

$$Y_2(SO_4)_3 + 3Ba(ClO_3)_2 = Y_2(ClO_3)_6 + 3BaSO_4$$

Schwefelsaures Yttrium	Chlorsaures Baryum	Chlorsaures Yttrium	Schwefelsaures Baryum

$$Y_2(SO_4)_3 + 3Ba(ClO_4)_2 = Y_2(ClO_4)_6 + 3BaSO_4$$

Schwefelsaures Yttrium	Ueberchlorsaures Baryum	Ueberchlorsaures Yttrium	Schwefelsaures Baryum

durch Wechselzersetzung zwischen Yttriumsulfat und Baryumchlorat resp. -perchlorat erhalten worden. Beide Salze kristallisieren mit 16 Molekülen Wasser.

Erkl. 1122. Doppelsalze des Yttriumchlorids mit Haloidsalzen der Alkalien werden in einfacher Weise folgendermassen dargestellt:

Man löst Yttriumoxyd (Ytterde) oder Yttriumhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die so erhaltene Chloryttriumlösung unter Eintragen von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium u. s. w.

Auch ein Quecksilberdoppelsalz von der Formel: $Y_2Cl_6 + 6HgCl_2 + 18H_2O$ ist durch Vermischen von Yttriumchloridlösung mit Quecksilberchloridlösung erhalten worden.

Erkl. 1123. Bromsaures Yttrium, welches durch doppelte Umsetzung zwischen Yttriumsulfat und bromsaurem Baryum in wässeriger Lösung entsprechend der Gleichung:

$$Y_2(SO_4)_3 + 3Ba(BrO_3)_2 = Y_2(BrO_3)_6 + 3BaSO_4$$

Schwefelsaures Yttrium	Bromsaures Baryum	Bromsaures Yttrium	Schwefelsaures Baryum

Wasserhaltig lässt es sich unter anderem durch Auflösen von Yttererde in Chlorwasserstoffsäure, Verdampfen der gemäss der Gleichung:

$$Y_2O_3 + 6HCl = Y_2Cl_6 + 3H_2O$$

Yttriumoxyd (Yttererde)	Chlorwasserstoffsäure	Chloryttrium	Wasser

Chloryttrium enthaltenden Lösung zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstands aus Alkohol darstellen.

In wasserfreier Form bildet es[1]) eine kristallinische, hygroskopische, nicht flüchtige Masse, während das wasserhaltige Salz ($J_2Cl_6 + 12H_2O$) in grossen, farblosen Prismen oder Tafeln kristallisiert. In Wasser und Alkohol sind beide löslich. Mit verschiedenen Haloidsalzen bildet es charakteristische Doppelverbindungen[2]).

5). Das **Bromyttrium** oder Yttriumbromid $= Y_2Br_6$ wird am einfachsten durch Auflösen von Yttererde in Bromwasserstoffsäure dargestellt:

$$Y_2O_3 + 6HBr = Y_2Br_6 + 3H_2O$$

Yttriumoxyd (Yttererde)	Bromwasserstoffsäure	Bromyttrium	Wasser

Aus konzentrierten wässerigen Lösungen scheidet es[3]) sich in wasserhaltigen Würfeln oder Nadeln aus, welche die folgende Zusammensetzung besitzen: $Y_2Br_6 + 18H_2O$. Wie das Chlorid ist es in Wasser und Alkohol leicht löslich.

6). Das **Jodyttrium**[4]) oder Yttriumjodid $= Y_2J_6$, in analoger Weise wie das Bromid bereitet, bildet in Wasser und Weingeist lösliche, zerfliessliche oktaedrische oder würfelförmige Kristalle.

7). Das **Fluoryttrium**[5]) oder Yttriumfluorid $= Y_2Fl_6$ bildet sich durch doppelte Umsetzung zwischen Yttriumsalzen und Fluoralkalien in wässeriger Lösung, z. B. aus Yttriumnitrat und Natriumfluorid, gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1121.
[2]) " " 1122.
[3]) " " 1123.
[4]) " " 1124.
[5]) " " 1125.

dargestellt ist, kristallisiert in feinen Nadeln von der Zusammensetzung: $Y_2(BrO_3)_6 + 18H_2O$.

Erkl. 1124. Das Yttriumsalz der Jodsäure $= Y_2(JO_3)_6$ fällt direkt aus, wenn eine wässerige Auflösung von salpetersaurem Yttrium mit Jodsäure versetzt wird. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$Y_2(NO_3)_6 + 6HJO_3 = Y_2(JO_3)_6 + 6HNO_3$$

Salpetersaures Yttrium, Jodsäure, Jodsaures Yttrium, Salpetersäure

Erkl. 1125. Kieselfluorwasserstoffsaures Yttrium $= Y_2(SiFl_6)_3$ scheidet sich aus einer mittelst Yttriumhydroxyd neutralisierten Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure beim langsamen Eindampfen im Exsikkator über Schwefelsäure in nadeligen Kristallen aus. Seine Bildung entspricht folgender Gleichung:

$$Y_2(OH)_6 + 3H_2SiFl_6 = Y_2(SiFl_6)_3 + 6H_2O$$

Yttriumhydroxyd, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsaures Kalium, Wasser

Erkl. 1126. Wasserfreies neutrales schwefelsaures Yttrium erleidet beim Erhitzen zunächst eine der Gleichung:

$$Y_2(SO_4)_3 = Y_2O_2(SO_4) + 2SO_3$$

Schwefelsaures Yttrium, Basisch-schwefelsaures Yttrium, Schwefeltrioxyd

entsprechende Zersetzung, indem unter Verlust von 2 Molekulen Schwefeltrioxyd das basische Salz $= Y_2O_2(SO_4)$ entsteht, welches analoge Zusammensetzung wie das basisch-schwefelsaure Aluminium $= Al_2O_2(SO_4)$ besitzt.

Erkl. 1127. Die Doppelsulfate des Yttriums, wie Yttriumkaliumsulfat $= Y_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$, Yttriumnatriumsulfat $= Y_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$, Yttriumammoniumsulfat $= Y_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4$ lassen sich entweder durch Eindampfen der wässerigen Lösungen von Yttriumsulfat und den entsprechenden Alkalisulfatmengen oder durch Zusammenschmelzen der betreffenden beiden Salze darstellen. Auf der Löslichkeit des Yttriumkaliumsulfats in wässeriger Kaliumsulfatlösung beruht unter anderem eine Methode zur Trennung des Yttriums von den Metallen der Ceriterde, welche gleichfalls Doppelsulfate, aber in Kaliumsulfat unlösliche, liefern. Wichtig ist aber besonders, dass Kaliumsulfat in einer Auflösung von Yttriumsulfat keine Fällung hervorruft.

Erkl. 1128. Ausser dem neutralen orthophosphorsauren Yttrium, welches natürlich als Xenotim vorkommt, ist auch das einfachsaure orthophosphorsaure Yttrium $= Y_2(HPO_4)_3$ bekannt. Dasselbe entsteht aus neutralen Yttriumsalzlösungen auf Zusatz von Dinatriumphosphatlösung entsprechend der Gleichung:

$$Y_2(NO_3)_6 + 6NaFl = Y_2Fl_6 + 6NaNO_3$$

Salpetersaures Yttrium, Fluornatrium, Fluoryttrium, Salpetersaures Natrium

Hierbei scheidet es sich als amorpher, gelatinöser Niederschlag aus, welcher beim Erhitzen in ein weisses Pulver übergeht. In Wasser ist dasselbe schwer löslich.

8). Das **schwefelsaure Yttrium** oder Yttriumsulfat $= Y_2(SO_4)_3$ entsteht, wenn Yttererde in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung im Wasserbad vorsichtig verdampft wird. Das Sulfat, dessen Bildung der Gleichung entspricht:

$$Y_2O_3 + 3H_2SO_4 = Y_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Yttriumoxyd (Yttererde), Schwefelsäure, Schwefelsaures Yttrium, Wasser

hinterbleibt dann als wasserhaltige Verbindung von der Formel: $Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ in farblosen, monoklinen Kristallen. Bei 115° verlieren dieselben ihr Wasser und gehen in wasserfreies Salz über. Dieses ist in Wasser sehr leicht, leichter als das wasserhaltige Produkt, löslich und zerfällt beim Glühen [1]) unter Entweichen von Schwefeltrioxyd in Yttererde entsprechend der Gleichung:

$$Y_2(SO_4)_3 = Y_2O_3 + 3SO_3$$

Schwefelsaures Yttrium, Yttriumoxyd (Yttererde), Schwefeltrioxyd

Mit verschiedenen Alkalisulfaten bildet das Yttriumsulfat charakteristische Doppelsalze [2]).

9). Das **neutrale orthophosphorsaure Yttrium** oder Yttriumorthophosphat $= Y_2(PO_4)_2$ ist unter anderem durch Wechselzersetzung zwischen salpetersaurem Yttrium und phosphorsaurem Ammonium im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Y_2(NO_3)_6 + 2(NH_4)_3PO_4 = Y_2(PO_4)_2 + 6NH_4NO_3$$

Salpetersaures Yttrium, Orthophosphorsaures Ammonium, Orthophosphorsaures Yttrium, Salpetersaures Ammonium

dargestellt worden. Es [3]) scheidet sich

[1]) Siehe Erkl. 1126.
[2]) „ „ 1127.
[3]) „ „ 1128.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

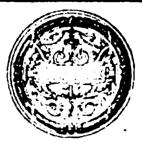
V. 2230

955. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 954. — Seite 353—368.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 954. — Seite 353—368.

Inhalt:

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

$$Y_2(SO_4)_3 + 3Na_2HPO_4 = Y_2(HPO_4)_3 + 3Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Yttrium — Dinatriumphosphat — Einfachsaures orthophosphorsaures Yttrium — Schwefelsaures Natrium

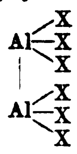
Es ist in Wasser schwer löslich und wird beim Kochen mit Wasser zerlegt, indem gemäss der Gleichung:

$$4Y_2(HPO_4)_3 = 3Y_2(PO_4)_2 + Y_2(H_2PO_4)_6$$

Einfachsaures orthophosphorsaures Yttrium — Neutrales orthophosphorsaures Yttrium — Zweifachsaures orthophosphorsaures Yttrium

ein Gemisch von schwerlöslichem neutralem und leichtlöslichem zweifachsaurem Salz entsteht.

Erkl. 1129. Weil das Yttrium leichter in grösseren Mengen darstellbar ist, konnten seine Verbindungen auch eingehender untersucht werden. Aus diesem Grunde tritt die zwischen demselben und dem Aluminium bestehende Verwandtschaft auch schärfer zu Tage als beim Scandium, welches stets nur in geringen Mengen bei der Verarbeitung jener norwegischen Mineralien erhalten wird. Die Vierwertigkeit beider Elemente (Scandium und Yttrium) steht keineswegs im Gegensatz zu der gewöhnlich angenommenen Dreiwertigkeit des Aluminiums, da dieses in seinen Halogenverbindungen von der allgemeinen Formel: Al_2X_6 =



gleichfalls als vierwertig betrachtet werden kann und auch von den meisten Chemikern als vierwertig aufgefasst wird. Die Trioxyde, Hydroxyde, Sulfate und Doppelsulfate der beiden Elemente: Scandium und Yttrium, ferner die Halogenverbindungen des letzteren gleichen völlig den betreffenden Verbindungen des Aluminiums. Dass kleinere Unterschiede, wie Löslichkeit des Thonerdehydrats in Alkalien gegenüber der Unlöslichkeit der Scandin- und Yttererde in Alkalien bestehen, kann bei der sonstigen Aehnlichkeit im Gesamtverhalten nicht allzusehr ins Gewicht fallen.

zunächst als gelatinöser, weisser Niederschlag aus, wird aber nach einiger Zeit kristallinisch [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1129.

VI. Ueber das Erbium.

Symbol = E. Atomgewicht = 166. Vierwertig.

Frage 249. Was ist über das metallische Erbium als wichtig hervorzuheben?

Antwort. Das metallische Erbium [1]) ist dargestellt:

a). durch elektrolytische Zersetzung von Erbiumnatriumchlorid entsprechend der Gleichung:

Erkl. 1130. Das Erbium findet sich hauptsächlich in den Mineralien: Gadolinit und im Euxenit. Ersterer enthält 3—10 %, letzterer etwa 3½ % Erbinerde. Zur Trennung des Erbiums von den anderen seltenen Metallen der

[1]) Siehe Erkl. 1130.

Gadolinit- und Ceriterde dient die Eigenschaft der salpetersauren Salze, mehr oder weniger leicht zersetzbar zu sein, und die Löslichkeit bezw. Unlöslichkeit der Kaliumdoppelsulfate in Kaliumsulfatlösung.

Nachdem 1794 von *Gadolin* im Ytterbit die Yttererde aufgefunden war, gelang es im Jahr 1843 *Mosander*, dieses Oxyd in drei neue Erden zu zerlegen, in ein gelbes Oxyd, welches Erbinerde oder Erbinoxyd genannt wurde, und in zwei farblose Erden, von welchen er die schwächer basische als Terbinerde, die stärker basische mit dem bisherigen Namen: Yttererde bezeichnete.

$$\underbrace{E_2Cl_6 + 2NaCl}_{\text{Erbiumnatriumchlorid}} = \underset{\text{Erbium}}{E_2} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl_2} + \underset{\text{Chlornatrium (Kochsalz)}}{2NaCl}$$

b). durch Glühen des letztgenannten Salzes mit Natriummetall, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$\underbrace{E_2Cl_6 + 2NaCl}_{\text{Erbiumnatriumchlorid}} + \underset{\text{Natrium}}{6Na} = \underset{\text{Erbium}}{E_2} + \underset{\text{Chlornatrium (Kochsalz)}}{8NaCl}$$

Es stellt — ähnlich wie das metallische Yttrium — ein grauschwarzes Pulver dar, zersetzt gleich jenem das Wasser erst beim Erwärmen, ist im übrigen aber nicht weiter untersucht.

---

107). Ueber die Verbindungen des Erbiums.

Frage 250. Was ist von den Erbiumverbindungen im allgemeinen hervorzuheben?

Antwort. Die Verbindungen des Erbiums sind genauer untersucht und entsprechen in allen ihren Eigenschaften denen des Yttriums. Von denselben [1]) mögen die folgenden wichtigeren besprochen werden:

a). Erbiumoxyd $= E_2O_3$,
b). Salpetersaures Erbium $= E_2(NO_3)_6$,
c). Chlorerbium $= E_2Cl_6$,
d). Bromerbium $= E_2Br_6$,
e). Joderbium $= E_2J_6$,
f). Fluorerbium $= E_2Fl_6$,
g). Schwefelsaures Erbium $= E_2(SO_4)_3$.

1). Das **Erbiumoxyd** oder die Erbinerde $= E_2O_3$ hinterbleibt beim Glühen des salpetersauren Salzes, indem dasselbe gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Erbium}}{E_2(NO_3)_6} = \underset{\text{Erbiumoxyd (Erbinerde)}}{E_2O_3} + \underset{\text{Stickstoffpentoxyd}}{3N_2O_5}$$

unter Abgabe von Stickstoffpentoxyd zersetzt wird.

Es bildet ein schwach rotgefärbtes, nicht schmelzbares und nicht flüchtiges

Erkl. 1131. Von *Höglund* ist ein Erbiumhydroxyd $= E_2O(OH)_4$ beschrieben, welches auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den löslichen Erbiumsalzen, z. B. aus Erbiumnitrat und Kaliumhydroxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Erbium}}{E_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} = \underset{\text{Erbiumtetrahydrat}}{E_2O(OH)_4} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{6KNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erhalten wird. Dasselbe bildet eine hellrote, zu einer harten Kruste eintrocknende Masse.

Durch direkte Aufnahme von Wasser entsteht es aus dem Oxyd, der Erbinerde, nicht. Man kann sich dasselbe aus dem Hexahydrat durch Austritt von 1 Molekul Wasser entstanden denken:

$$\underset{\text{Erbiumhexahydrat}}{E_2(OH)_6} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Erbiumtetrahydrat}}{E_2O(OH)_4}$$

Erkl. 1132. Die Salze des Erbiums, welche allgemein durch Auflösen von Erbinoxyd (Erbiumoxyd) in Säuren erhalten werden, sind mehr oder weniger intensiv rot gefärbt und zeigen eine Reihe gemeinsamer Reaktionen. In den Lösungen derselben erzeugen:

1). Kali- oder Natronlauge einen Niederschlag von rotem, in Alkali unlöslichem Hydrat:

[1]) Siehe die Erkl. 1131 und 1132.

$$E_2(NO_3)_6 + 6KOH = E_2O(OH)_4 + 6KNO_3 + H_2O$$

Salpetersaures Erbium, Kaliumhydroxyd, Erbiumtetrahydrat, Salpetersaures Kalium, Wasser

2). kohlensaure Alkalien Abscheidung von Karbonaten, die in ihrer Zusammensetzung wechseln und im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind;

3). schwefelsaures Kalium, falls die Erbiumsalzlösung hinreichend konzentriert war, einen Niederschlag von Doppelsulfat, welches in Wasser und Kaliumsulfatlösung leicht löslich ist.

Erkl. 1133. Das basisch-salpetersaure Erbium = $E_4O_3(NO_3)_6 + 9H_2O$ oder $E_2O_3 + E_2(NO_3)_6 + 9H_2O$ kristallisiert aus Wasser in rosenroten Kristallnädelchen, welche an der Luft beständig sind.

Erkl. 1134. Das chlorsaure Erbium oder Erbiumchlorat = $E_2(ClO_3)_6$ wird durch doppelte Umsetzung zwischen Erbiumsulfat und chlorsaurem Baryum in wässeriger Lösung erhalten, wobei es sich analog dem Yttriumchlorat im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$E_2(SO_4)_3 + 3Ba(ClO_3)_2 = E_2(ClO_3)_6 + 3BaSO_4$$

Schwefelsaures Erbium, Chlorsaures Baryum, Chlorsaures Erbium, Schwefelsaures Baryum

Es kristallisiert mit 16 Molekulen Wasser.

Den gleichen Wassergehalt besitzt das überchlorsaure Erbium oder Erbiumperchlorat = $E_2(ClO_4)_6 + 16H_2O$, welches durch Wechselzersetzung zwischen Erbiumsulfat und Baryumperchlorat erhalten wird entsprechend der Gleichung:

$$E_2(SO_4)_3 + 3Ba(ClO_4)_2 = E_2(ClO_4)_6 + 3BaSO_4$$

Schwefelsaures Erbium, Ueberchlorsaures Baryum, Ueberchlorsaures Erbium, Schwefelsaures Baryum

Aus der vom unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrierten Lösung scheidet es sich in zerfliesslichen Kristallen aus.

Erkl. 1135. Durch doppelte Umsetzung zwischen Erbiumsulfat und bromsaurem Baryum in wässeriger Lösung bildet sich gemäss der Gleichung:

$$E_2(SO_4)_3 + 3Ba(BrO_3)_2 = E_2(BrO_3)_6 + 3BaSO_4$$

Schwefelsaures Erbium, Bromsaures Baryum, Bromsaures Erbium, Schwefelsaures Baryum

das bromsaure Erbium oder Erbiumbromat, welches aus der wässerigen Lösung nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren Baryums in Nadeln von der Zusammensetzung: $E_2(BrO_3)_6 + 18H_2O$ kristallisiert.

Erkl. 1136. Auf Zusatz von überschüssiger Jodsäurelösung zu einer heissen Lösung von Erbiumsulfat entsteht jodsaures Erbium oder Pulver, welches beim starken Glühen grünes Licht ausstrahlt. Mit Wasser vereinigt sich dasselbe nicht, von Säuren (Salz-, Schwefel- und Salpetersäure) wird es besonders beim Erwärmen leicht gelöst, indem es in lösliche Salze übergeführt wird. In heisser Salzsäure löst es sich z. B. unter Bildung von Chlorerbium entsprechend der Gleichung:

$$E_2O_3 + 6HCl = E_2Cl_6 + 3H_2O$$

Erbiumoxyd (Erbinerde), Chlorwasserstoffsäure, Erbiumchlorid, Wasser

2). Das **salpetersaure Erbium** oder Erbiumnitrat = $E_2(NO_3)_6$ entsteht beim Auflösen von Erbinerde in Salpetersäure im Sinne der folgenden Gleichung:

$$E_2O_3 + 6HNO_3 = E_2(NO_3)_6 + 3H_2O$$

Erbiumoxyd (Erbinerde), Salpetersäure, Salpetersaures Erbium, Wasser

und kristallisiert aus derartigen Lösungen bei bestimmter Konzentration in grossen wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $E_2(NO_3)_6 + 10H_2O$. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich zunächst in basisches Salz[1]) entsprechend der Gleichung:

$$2E_2(NO_3)_6 = E_4O_3(NO_3)_6 + 3N_2O_5$$

Salpetersaures Erbium, Basisch-salpetersaures Erbium, Stickstoffpentoxyd

3). Das **Chlorerbium** [2]) oder Erbiumchlorid = E_2Cl_6 wird durch Auflösen von Erbinerde in Chlorwasserstoffsäure erhalten und kristallisiert aus einer derartigen konzentrierten Lösung in wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $E_2Cl_6 + 12H_2O$. Dieselben sind sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, während ein Gemenge von wasserfreiem Chlorid und Oxychlorid zurückbleibt.

4). Das **Bromerbium** [3]) oder Erbiumbromid = E_2Br_6 lässt sich auf analogem Wege wie das Chlorid, also durch

[1]) Siehe Erkl. 1133.
[2]) „ „ 1134.
[3]) „ „ 1135.

Erbiumjodat, dessen Bildung der Gleichung entspricht:

$$E_2(SO_4)_3 + 6\,HJO_3 = E_2(JO_3)_6 + 3\,H_2SO_4$$

Schwefelsaures Erbium — Jodsäure — Jodsaures Erbium — Schwefelsäure

Dasselbe fällt amorph aus, ist sehr hygroskopisch, in Wasser aber schwer löslich.

Das überjodsaure Erbium oder Erbiumperjodat = $E_2(JO_4)_6$ bildet sich durch Vermischen von Erbiumnitratlösung mit soviel Ueberjodsäurelösung, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst wird. Nach längerem Stehenlassen scheidet sich dasselbe in Form von Krusten aus.

Erkl. 1137. Von den Doppelsulfaten des Erbiums sind die folgenden bekannt:

1). Erbiumkaliumsulfat $= E_2(SO_4)_3 + 3\,K_2SO_4$,

2). Erbiumnatriumsulfat $= E_2(SO_4)_3 + 5\,Na_2SO_4 + 7\,H_2O$,

3). Erbiumammoniumsulfat $= E_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8\,H_2O$.

Dieselben entstehen auf Zusatz der betreffenden Alkalisulfatlösungen zu der konzentrierten wässerigen Auflösung von Erbiumsulfat. Von diesen hat das Kaliumdoppelsalz besonderes Interesse, weil es in überschüssigem Kaliumsulfat löslich ist und weil es zur Trennung des Erbiums von den Metallen der Gadoliniterde und Ceriterde vielfach dargestellt wird.

Erkl. 1138. Das schwefligsaure Erbium $= E_2(SO_3)_3 + 3\,H_2O$ und das unterschwefelsaure Erbium $= E_2(S_2O_6)_3 + 18\,H_2O$ sind gleichfalls bekannt, aber nicht näher untersucht. Das Gleiche gilt vom neutralen orthophosphorsauren Erbium $= E_2(PO_4)_2 + 2\,H_2O$ und dem pyrophosphorsauren Erbium $= E_2H_2(P_2O_7)_2 + 7\,H_2O$.

Erkl. 1139. Ein neutrales kohlensaures Salz ist nicht bekannt. Wenn Kohlendioxyd in Wasser geleitet wird, welches Erbiumhydroxyd gelöst enthält, so entsteht gemäss der Gleichung:

$$E_2O(OH)_4 + 2\,CO_2 = E_2O(CO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Erbiumtetrahydrat — Kohlendioxyd — Basisch-kohlensaures Erbium — Wasser

basisch-kohlensaures Erbium, welches mit zwei Molekulen Wasser eine nach dem Trocknen rotgefärbte Masse bildet.

Ein Doppelkarbonat von der Formel: $E_2(CO_3)_3 + 5\,Na_2CO_3 + 36\,H_2O$ lässt sich in folgender Weise gewinnen:

Man vermischt eine Lösung von Erbiumnitrat mit soviel Sodalösung, bis der anfänglich sich abscheidende Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Nach einigem Stehenlassen scheidet sich dann obiges Salz in grossen Kristallen aus. Dieselben verwittern an der Luft und werden durch viel Wasser bereits zerlegt.

Verdunsten einer Auflösung von Erbinerde in wässeriger Bromwasserstoffsäure gewinnen und kristallisiert als wasserhaltiges Salz: $E_2Br_6 + 18\,H_2O$ in schwach rotgefärbten Nadeln, welche zerfliesslich sind und sich in Wasser sowie Alkohol leicht lösen.

5). Das **Joderbium** [1] oder Erbiumjodid $= E_2J_6$ durch Auflösen von Erbinerde in Jodwasserstoffsäure und Eindampfen dieser Lösung dargestellt, bildet eine zerfliessliche kristallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

6). Das **Fluorerbium** oder Erbiumfluorid $= E_2Fl_6$ scheidet sich auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu einer wässerigen Lösung von Erbiumchlorid oder -nitrat aus. Die hierbei stattfindenden Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

$$E_2Cl_6 + 6\,HFl = E_2Fl_6 + 6\,HCl$$

Erbiumchlorid — Fluorwasserstoffsäure — Erbiumfluorid — Chlorwasserstoffsäure

$$E_2(NO_3)_6 + 6\,HFl = E_2Fl_6 + 6\,HNO_3$$

Salpetersaures Erbium — Fluorwasserstoff- — Erbiumfluorid — Salpetersäure

Im frischgefällten Zustand bildet dasselbe eine farblose Gallerte, welche beim Erhitzen kristallinisch wird und beim Glühen unter Gewichtsverlust rote Farbe annimmt.

7). Das **neutrale schwefelsaure Erbium** [2] oder Erbiumsulfat $= E_2(SO_4)_3$ kristallisiert aus einer Auflösung von Erbinerde in Schwefelsäure beim Eindampfen in glänzenden, gelbroten, an der Luft beständigen, monoklinen Kristallen von der Zusammensetzung: $E_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$. Dieselben sind in Wasser nicht sehr leicht löslich, verlieren beim Erwärmen ihr Kristallwasser und hinterlassen wasserfreies Salz, welches beim Glühen gemäss der Gleichung:

$$E_2(SO_4)_3 = E_2O_3 + 3\,SO_3$$

Schwefelsaures Erbium — Erbiumoxyd — Schwefeltrioxyd

in Erbinoxyd unter Abgabe von Schwefel-

[1]) Siehe Erkl. 1136.

[2]) „ die Erkl. 1137 und 1138.

trioxyd verwandelt wird. Mit Alkalisulfaten bildet es eine Reihe von Doppelsalzen [1]).

---

[1]) Siehe die Erkl. 1139 und 1140.

Erkl. 1140. Wie aus obigem ersichtlich, gleichen das Erbium als solches und seine Verbindungen völlig dem Yttrium und dessen Verbindungen. Die Verwandtschaft dieses Elements mit dem Aluminium ergibt sich einerseits hieraus, andererseits aus dem bereits in Erkl. 1129 angegebenen.

VII. Ueber das Terbium.

Symbol = Tr. Atomgewicht = 148,5. Vierwertig.

Frage 251. Was ist von dem Terbium bezw. seinen Verbindungen anzuführen?

Antwort. Das Terbium, welches in metallischem Zustande noch nicht erhalten worden ist, bildet eine Reihe von Verbindungen, die denen des Erbiums völlig gleichen.

Von den Verbindungen des Terbiums sind die folgenden näher untersucht:

a). Terbiumoxyd $= Tr_2O_3$,
b). Salpetersaures Terbium $= Tr_2(NO_3)_6$,
c). Schwefelsaures „ $= Tr_2(SO_4)_3$.

1). Das **Terbiumoxyd** oder die Terbinerde [1]) $= Tr_2O_3$ wird gewonnen, wenn man Terbinsalzlösungen mit wässerigen Alkalien fällt und das z. B. aus einer Lösung von salpetersaurem Terbium mittelst Natronlauge gemäss der Gleichung:

$$Tr_2(NO_3)_6 + 6NaOH = Tr_2(OH)_6 + 6NaNO_3$$

Salpetersaures Terbium + Natriumhydroxyd = Terbiumhydroxyd + Salpetersaures Natrium

abgeschiedene unlösliche Terbiumhydrat [2]) abfiltriert, trocknet und glüht, wobei dasselbe unter Verlust von 3 Molekulen Wasser entsprechend der Gleichung:

$$Tr_2(OH)_6 = Tr_2O_3 + 3H_2O$$

Terbiumhydroxyd = Terbiumoxyd (Terbinerde) + Wasser

in Terbiumoxyd (Terbinerde) übergeht.

Dasselbe ist hellgelb bis orangegelb gefärbt, strahlt beim Glühen rein weisses Licht aus, wird dabei farblos, ohne dass ein Gewichtsverlust eintritt. Gleich der Erbinerde ist es in Säuren löslich [3]).

---

[1]) Siehe die Erkl. 1141 und 1142.
[2]) „ Erkl. 1143.
[3]) „ „ 1144.

Erkl. 1141. Die Terbinerde ist zuerst von *Mosander* erwähnt, welcher dieselbe bei der Untersuchung des Gadolinits (Ytterbits) auffand, aber nicht in reiner Form isoliert hatte. Von anderer Seite wurde behauptet, dass jener Erde Spuren von Cerverbindungen beigemischt seien. Spätere Untersuchungen lehrten, dass thatsächlich die ursprüngliche Terbinerde ein Gemenge von Yttererde, Erbinerde und gewissen Cerverbindungen darstelle. *Delafontaine* entdeckte später im Gadolinit eine neben Ytter- und Terbinerde vorkommende, diesen ähnliche Erde und bezeichnete dieselbe mit obigem Namen: „Terbinerde“.

Erkl. 1142. In grösserer Menge als im Gadolinit findet sich die Terbinerde im sogenannten Samarskit, welcher in Nordamerika ziemlich häufig vorkommt und neben Niobsäure vorwiegend Calcium, Mangan und Eisen, in nicht unbeträchtlicher Menge aber auch die Gadoliniterden — und unter diesen die Terbinerde — enthält. Letztere wird in der Weise isoliert, d. h. von der Ytter- und Erbiumerde befreit, dass man die schwefelsaure Lösung der Oxyde, welche die Sulfate der drei Elemente enthält, mit Kaliumsulfat vorsichtig behandelt. Das Doppelsulfat des Terbiums ist in letzterem Reagens weit schwerer löslich als das Yttriumkalium- und Erbiumkaliumsulfat.

Erkl. 1143. Das auf Zusatz von Alkalilauge zu Terbinsalzlösungen sich abscheidende Terbiumhydrat $= Tr(OH)_6$ bildet eine farblose Gallerte, welche zu einer weissen Masse eintrocknet. In Säuren ist dasselbe löslich, in Alkalien unlöslich. An der Luft absorbiert es infolge seiner starkbasischen Natur energisch Kohlendioxyd und beim Kochen vermag es Ammonsalze unter Freiwerden von Ammoniak zu zersetzen. Durch Behandeln desselben mit Salpetersäure z. B. lässt sich entsprechend der Gleichung:

$$Tr_2(OH)_6 + 6HNO_3 = Tr_2(NO_3)_6 + 6H_2O$$

Terbiumhydrat, Salpetersäure, Salpetersaures Terbium, Wasser

eine Auflösung von salpetersaurem Terbium, mit Schwefelsäure eine solche von Terbiumsulfat u. s. w. leicht darstellen.

Erkl. 1144. Die Salze des Terbiums sind farblos und schmecken süsslich-herbe.

Erkl. 1145. Neutrales Terbiumkarbonat $= Tr_2(CO_3)_3$ ist durch doppelte Umsetzung zwischen salpetersaurem Terbium und kohlensaurem Natrium in wässeriger Lösung erhalten worden. Seine Bildung würde durch die Gleichung:

$$Tr_2(NO_3)_6 + 3Na_2CO_3 = Tr_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$$

Salpetersaures Terbium, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Terbium, Salpetersaures Natrium

auszudrücken sein. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches nicht näher untersucht worden ist.

Erkl. 1146. Das schwefelsaure Terbium $= Tr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ ist isomorph mit dem schwefelsauren Yttrium $= Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ und dem Didymsulfat $= Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$.

2). Das **salpetersaure Terbium** oder Terbiumnitrat [1]) $= Tr_2(NO_3)_6$ entsteht beim Auflösen der Terbinerde in Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung:

$$Tr_2O_3 + 6HNO_3 = Tr_2(NO_3)_6 + 3H_2O$$

Terbiumoxyd (Terbinerde), Salpetersäure, Salpetersaures Terbium, Wasser

und scheidet sich aus der durch Eindampfen konzentrierten wässerigen Lösung als weisse, kristallinische, luftbeständige Masse ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, verwandelt sich beim gelinden Erhitzen in basisches Salz und wird beim Glühen vollständig zu Terbiumoxyd (Terbinerde) zersetzt entsprechend der Gleichung:

$$Tr_2(NO_3)_6 = Tr_2O_3 + 3N_2O_5$$

Salpetersaures Terbium, Terbiumoxyd (Terbinerde), Stickstoffpentoxyd

3). Das **neutrale schwefelsaure Terbium** oder Terbiumsulfat $= Tr_2(SO_4)_3$, welches sich beim Auflösen von Terbinerde in Schwefelsäure gemäss der folgenden Gleichung bildet:

$$Tr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Tr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Terbiumoxyd (Terbinerde), Schwefelsäure, Schwefelsaures Terbium, Wasser

wird beim Eindampfen der so entstandenen wässerigen Lösung in rotgefärbten wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $Tr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ erhalten. In Wasser ist dasselbe leicht löslich. Auf Zusatz von Kaliumsulfatlösung zu einer konzentrierten wässerigen Lösung desselben scheidet sich das Terbiumkaliumsulfat $= Tr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ aus, welches in Wasser leicht, in überschüssigem Kaliumsulfat schwer löslich ist [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1145 und 1146.

VIII. Ueber das Ytterbium.

Symbol = Yb. Atomgewicht = 137. Vierwertig.

Frage 252. Was ist von dem Ytterbium resp. seinen Verbindungen bemerkenswert?

Antwort. Während das Ytterbium[1]) in metallischem Zustande noch nicht bekannt ist, sind die folgenden Verbindungen desselben eingehender untersucht:

a). Ytterbiumoxyd $= Yb_2O_3$,
b). Salpetersaures Ytterbium $= Yb_2(NO_3)_6$,
c). Schwefelsaures „ $= Yb_2(SO_4)_3$.

1). Das **Ytterbiumoxyd**, die Ytterbinerde oder das Ytterbin $= Yb_2O_3$ wird, analog der Terbinerde, durch Glühen des Ytterbiumhydrats[2]) entsprechend der folgenden Gleichung erhalten:

$$\underset{\text{Ytterbium-hydroxyd}}{Yb_2(OH)_6} = \underset{\text{Ytterbium-oxyd (Ytterbinerde)}}{Yb_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Dasselbe bildet ein weisses, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver, welches in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht von Säuren aufgelöst wird. Sein spezifisches Gewicht beträgt 9,175.

2). Das **salpetersaure Ytterbium** oder Ytterbiumnitrat $= Yb_2(NO_3)_6$ entsteht beim Auflösen des Oxyds (Ytterbins) in heisser Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ytterbium-oxyd (Ytterbin)}}{Yb_2O_3} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{6\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Ytterbium}}{Yb_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Aus der so bereiteten wässerigen Lösung scheidet es sich bei einer bestimmten Konzentration in grossen, farblosen, säulenförmigen Kristallen ab, welche wasserhaltig sind. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst im Kristallwasser, verwandelt sich darauf in basisch-salpetersaures Salz, welches auch wasserlöslich, aber nicht näher untersucht ist, und geht beim Glühen in Oxyd über.

3). Das **schwefelsaure Ytterbium** oder Ytterbiumsulfat[3]) $= Yb_2(SO_4)_3$, durch

Erkl. 1147. Das Ytterbium bildet hauptsächlich einen Bestandteil der beiden Mineralien: Gadolinit und Euxenit. Es ist im Jahre 1878 von *Marignac* aufgefunden, welcher in genannten Mineralien neben der roten Erbinerde eine neue ungefärbte Erde nachwies, die von demselben Ytterbinerde genannt wurde, um dadurch die Verwandtschaft des neuen Oxyds mit der Yttererde (hinsichtsich der Farblosigkeit) und der Erbinerde (hinsichtlich des hohen spezifischen Gewichts) zum Ausdruck zu bringen.

Erkl. 1148. Das Ytterbiumhydroxyd oder Ytterbiumhydrat, dem sehr wahrscheinlich die Formel: $Yb_2(OH)_6$ zukommt, scheidet sich aus wässerigen Auflösungen der Ytterbiumsalze, z. B. des salpetersauren Ytterbiums auf Zusatz von Salmiakgeist im Sinne der folgenden Gleichung aus:

$$\underset{\text{Salpetersaures Ytterbium}}{Yb_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{6\,(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Ytterbium-hydroxyd}}{Yb_2(OH)_6} + \underset{\text{Salpetersaures Ammonium}}{6\,NH_4NO_3}$$

Es bildet eine farblose, schwere, zu einer harten Masse eintrocknende Gallerte, ist stark basisch, nimmt daher an der Luft Kohlendioxyd auf und kann auch mit anderen Säuren Salze bilden. In Schwefelsäure löst es sich z. B. sehr leicht, indem entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ytterbium-hydroxyd}}{Yb_2(OH)_6} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Ytterbium}}{Yb_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

schwefelsaures Ytterbium entsteht.

Erkl. 1149. Auch das neutrale selenigsaure Ytterbium $= Yb_2(SeO)_3$ ist dargestellt, und zwar entsteht dasselbe durch doppelte Umsetzung zwischen wässerigen Lösungen von Ytterbiumsulfat und neutralem selenigsaurem Natrium im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Ytterbium}}{Yb_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Selenigsaures Natrium}}{3\,Na_2SeO_3} = \underset{\text{Selenigsaures Ytterbium}}{Yb_2(SeO_3)_3} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{3\,Na_2SO_4}$$

Es scheidet sich als weisser, unlöslicher, nicht kristallinischer Niederschlag aus, welcher mit

[1]) Siehe Erkl. 1147.
[2]) „ „ 1148.
[3]) „ „ 1149.

überschüssiger wässeriger Selenigsäurelösung erhitzt in das wasserhaltige kristallisierbare, gleichfalls schwer lösliche saure Salz: $Yb_2(SeO_3)_3 + H_2SeO_3 + 4H_2O$ übergeht.

Erkl. 1150. Das wasserhaltige schwefelsaure Ytterbium = $Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ ist in Wasser, selbst beim Erhitzen, schwer löslich. Das wasserfreie Salz löst sich in vielem Wasser leicht auf, in wenigem nur sehr schwer; im letzteren Falle entsteht vielleicht zunächst das wasserhaltige, 8 Molekule Wasser enthaltende Salz, welches die Schwerlöslichkeit bedingt.

Erkl. 1151. Ausser den Elementen: Scandium, Yttrium, Erbium, Terbium und Ytterbium gehören zu den Metallen der Gadoliniterde noch die in allerletzter Zeit entdeckten Elemente: Philippium, Decipium, Samarium, Holmium und Thulium. Da die Eigenschaften dieser sowie ihrer Verbindungen noch nicht eingehend erforscht sind und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein soll, dass mehrere derselben identisch sind, so ist im vorliegenden Lehrbuch von einer Besprechung derselben abgesehen.

Behandeln von Ytterbiumoxyd mit heisser Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

$$Yb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Yb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Ytterbiumoxyd (Ytterbin) — Schwefelsäure — Schwefelsaures Ytterbium — Wasser

dargestellt, kristallisiert aus einer so gewonnenen wässerigen Lösung beim Eindampfen in farblosen, glänzenden Prismen von der Zusammensetzung: $Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Dieselben sind an der Luft beständig, in Wasser, selbst heissem, nur schwer[1]), in Kaliumsulfatlösung dagegen leicht löslich. Wasserfrei bildet es eine weisse Masse, welche sehr beständig ist, selbst bei schwacher Glühhitze kein Schwefeltrioxyd abgibt und erst bei andauernder Weissglut in Oxyd verwandelt wird:

$$Yb_2(SO_4)_3 = Yb_2O_3 + 3SO_3$$

Schwefelsaures Ytterbium — Ytterbiumoxyd (Ytterbin) — Schwefeltrioxyd

[1]) Siehe die Erkl. 1150 und 1151.

IX. Ueber das Thorium.

Symbol = Th. Atomgewicht = 232. Vierwertig.

Frage 253. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften des Thoriums und seiner wichtigeren Verbindungen zu bemerken?

Antwort. Das Thorium[1]), welches sich nur sehr selten meist in Silikaten, besonders im Thorit findet, ist in metallischem Zustande durch Einwirkung von Natrium auf Thoriumkaliumdoppelchlorid gewonnen worden. Es bildet sich hierbei entsprechend der Gleichung:

$$\underbrace{ThCl_4 + KCl}_{\text{Thoriumkaliumchlorid}} + \underbrace{4Na}_{\text{Natrium}} = \underbrace{Th}_{\text{Thorium}} + \underbrace{4NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium}}$$

und kann durch Behandeln der Schmelze mit Wasser, um das gleichzeitig gebildete Chlornatrium und das unverändert ge-

[1]) Siehe Erkl. 1152.

Erkl. 1152. Die Thoriumerde (das Thoriumoxyd) wurde von *Berzelius* in einem auf der norwegischen Insel Lövön vorkommenden Mineral entdeckt. Die Namen: Thorerde für das Oxyd (die Erde nach damaliger Bezeichnungsweise), Thorium für das dem letzteren zu Grunde liegende gleichfalls neue Element und Thorit für genanntes Mineral sind der nordischen Göttersage entnommen, in welcher Thor die gleiche Rolle spielt, wie Wodan in der altgermanischen Mythologie.

Dem Mineral „Thorit" kommt die Formel: $Th(SiO_4) + 2H_2O$ zu. Dasselbe ist demnach das wasserhaltige Orthokieselsäuresalz des Thoriums. Letzteres findet sich ferner in dem Orangit, welcher an dem gleichen Fundorte vorkommt, wie der Thorit, und ein wasserärmeres Thorium-

orthosilikat von der Formel: $3\,Th(SiO_4)_2 + 4\,H_2O$ darstellt.

Zur Gewinnung von Thorium und dessen Verbindungen dient fast ausschliesslich der Thorit. Aus letzterem wird zunächst durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali gemäss der Gleichung:

$$Th(SiO_4) + Na_2CO_3 = ThO_2 + Na_2SiO_3 + CO_2$$

Orthokieselsaures Thorium (Thorit) — Kohlensaures Natrium — Thoriumdioxyd — Metakieselsaures Natrium — Kohlendioxyd

das Thorium in Form seines Oxyds abgeschieden. Die Schmelze wird mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die aus dem metakieselsauren Natrium hierbei entstehende Kieselsäure durch Verdampfen der gesamten Lösung zur Trockne unlöslich gemacht. Dem entsprechend der Gleichung:

$$ThO_2 + Na_2SiO_3 + 6\,HCl = ThCl_4 + 2\,NaCl + SiO_2 + 3\,H_2O$$

Thoriumdioxyd — Metakieselsaures Natrium — Chlorwasserstoffsäure — Thoriumtetrachlorid — Chlornatrium — Siliciumdioxyd — Wasser

neben unlöslichem Siliciumdioxyd Thoriumtetrachlorid und Chlornatrium enthaltenden Rückstande entzieht man durch Auslaugen mit Wasser die letzteren beiden Salze und fällt aus deren wässeriger Lösung mittelst Salmiakgeistes das Thorium als Hydrat entsprechend der Gleichung:

$$ThCl_4 + 4(NH_3 + H_2O) = Th(OH)_4 + 4\,NH_4Cl$$

Thoriumtetrachlorid — Salmiakgeist — Thoriumhydroxyd — Chlorammonium (Salmiak)

Aus dem Thoriumhydroxyd lassen sich durch Behandeln mit Säuren leicht die verschiedenen Salze, durch Glühen das Oxyd, durch Ueberführen in das Doppelsalz: Thoriumkaliumchlorid und Glühen des letzteren mit metallischem Natrium auch das Thorium selbst gewinnen.

Erkl. 1153. Das Thoriumdioxyd und Thoriumhydroxyd besitzen ausschliesslich basische Eigenschaften, d. h. sie vermögen mit Säuren sich zu Salzen umzusetzen, liefern aber nicht mit Basen (Alkalien) Salze, wie es das Aluminiumoxyd und Zirkondioxyd vermögen. Dies ist ein sehr wichtiger Unterschied des Thoriums von dem Zirkonium, welchem es sonst in den meisten seiner Eigenschaften völlig entspricht.

Erkl. 1154. Alle in Wasser löslichen Thoriumsalze besitzen adstringierenden Geschmack und sind farblos, wenn nicht die Säure gefärbt ist.

Erkl. 1155. Neutrales kohlensaures Thorium ist nicht bekannt. Wenn Thoriumhydrat in Wasser suspendiert wird und anhaltend in die so erhaltene Flüssigkeit Kohlendioxyd eingeleitet wird, so scheidet sich langsam ein basisch-kohlensaures

bliebene Chlorkalium zu entfernen, in reiner Form isoliert werden.

Dasselbe bildet ein weissgraues, undeutlich kristallinisches Pulver vom spezifischen Gewicht 11,0. Von Wasser wird es selbst beim Kochen nicht verändert, in kalter Salz- und Salpetersäure ist es schwer löslich, von heisser Chlorwasserstoffsäure wird es dagegen leicht gelöst, indem es entsprechend der Gleichung:

$$Th + 4\,HCl = ThCl_4 + 2\,H_2$$

Thorium — Chlorwasserstoffsäure — Thoriumtetrachlorid — Wasserstoff

unter Wasserstoffentwickelung in lösliches Thoriumtetrachlorid übergeht. Weder von festen Alkalien noch von deren Lösungen wird es angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung zu Thoriumoxyd gemäss der Gleichung:

$$Th + O_2 = ThO_2$$

Thorium — Sauerstoff aus Luft — Thoriumoxyd

Von den Verbindungen des Thoriums sind die folgenden näher untersucht:

a). Thoriumdioxyd $= ThO_2$,
b). Thoriumhydroxyd $= Th(OH)_4$,
c). Salpetersaures Thorium $= Th(NO_3)_4$,
d). Thoriumtetrachlorid $= ThCl_4$,
e). Thoriumtetrafluorid $= ThFl_4$,
f). Schwefelsaures Thorium $= Th(SO_4)_2$.

1). Das **Thoriumoxyd**, Thoriumdioxyd oder die Thorerde $= ThO_2$ entsteht beim Glühen von Thoriumhydroxyd, welches dabei im Sinne der Gleichung:

$$Th(OH)_4 = ThO_2 + 2\,H_2O$$

Thoriumhydroxyd — Thoriumdioxyd — Wasser

unter Verlust von 2 Molekulen Wasser in das Dioxyd übergeht.

Dasselbe stellt ein weissgraues Pulver vom spezifischen Gewicht 9,2 dar, ist unschmelzbar, nicht flüchtig und in Alkalien unlöslich, mit welchen es demnach keine Salze zu bilden vermag. Von

[1]) Siehe Erkl. 1153.

Salz von der Formel: $2 ThO_2 + CO_2$ aus, dessen Bildung der folgenden Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Thorium-hydroxyd}}{2 Th(OH)_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Basisch-kohlensaures Thorium}}{2 ThO_2 + CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{4 H_2O}$$

Erkl. 1156. Das Thoriumkaliumchlorid $= 2 ThCl_4 + KCl$ wird durch Erhitzen von Chlorthorium und Chlorkalium im Chlorwasserstoffstrom dargestellt. Das hierbei entstehende wasserfreie Salz scheidet sich aus einer konzentrierten wässerigen Auflösung in wasserhaltiger Form aus und besitzt dann die Zusammensetzung: $2 ThCl_4 + KCl + 18 H_2O$.

In analoger Weise wird das Thoriumammoniumdoppelchlorid von der Formel: $ThCl_4 + 8 NH_4Cl + 8 H_2O$ gewonnen.

Erkl. 1157. Das Thoriumbromid $= ThBr_4$ und das Thoriumjodid $= ThJ_4$ konnten in kristallisierter Form nicht erhalten werden.

Erkl. 1158. Von den zwei Doppelsalzen, welche das Thoriumtetrafluorid mit Fluorkalium bildet, entsteht das eine von der Formel: $ThFl_4 + 2 KFl + 4 H_2O$, wenn Thorerdehydrat in feuchtem Zustande mit einer konzentrierten Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium unter Zusatz von Flusssäure gekocht wird. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Thorium-hydroxyd}}{Th(OH)_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoff-Fluorkalium}}{2(KFl + HFl)} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{2 HFl} = \underset{\text{Thoriumkaliumfluorid}}{ThFl_4 + 2 KFl + 4 H_2O}$$

Es scheidet sich als schweres weisses Pulver aus.

Das andere Thoriumkaliumfluorid $= 2 ThFl_4 + 2 KFl + H_2O$ wird auf Zusatz von Fluorwasserstoff-Fluorkaliumlösung zu einer sauren Chlorthoriumlösung erhalten gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Thorium-tetrachlorid}}{2 ThCl_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoff-Fluorkalium}}{6(KFl + HFl)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Thoriumkaliumfluorid}}{2 ThFl_4 + 2 KFl + H_2O} + \underset{\text{Chlorkalium}}{4 KCl} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4 HCl} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{2 HFl}$$

Erkl. 1159. Die chlor-, brom- und jodsauren Salze des Thoriums sind in kristallisierter Form nicht erhalten worden.

Erkl. 1160. Wird Thoriumhydroxyd in Wasser suspendiert und in diese Flüssigkeit unter Erwärmen Schwefligsäuregas eingeleitet, so entsteht nach der Gleichung:

Säuren wird es leicht gelöst, indem es in die Salze[1]) der betreffenden Säuren verwandelt wird, in Salzsäure z. B. löst es sich glatt zu Thoriumtetrachlorid entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Thoriumdioxyd}}{ThO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4 HCl} = \underset{\text{Thoriumtetrachlorid}}{ThCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{2 H_2O}$$

2). Das **Thoriumhydroxyd** oder Thorerdehydrat $= Th(OH)_4$ scheidet sich auf Zusatz von Salmiakgeist zu den wässerigen Lösungen der Thoriumsalze aus gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Thorium}}{Th(NO_3)_4} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{4(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Thoriumhydroxyd}}{Th(OH)_4} + \underset{\text{Salpetersaures Ammonium}}{4 NH_4NO_3}.$$

Es bildet ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° obige Zusammensetzung hat, ist in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen in Säuren leicht löslich. An der Luft absorbiert es langsam Kohlendioxyd.

3). Das **salpetersaure Thorium** oder Thoriumnitrat $= Th(NO_3)_4$, welches in wässeriger Lösung leicht durch Auflösen von Thoriumhydroxyd in verdünnter Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Thoriumhydroxyd}}{Th(OH)_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4 HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Thorium}}{Th(NO_3)_4} + \underset{\text{Wasser}}{4 H_2O}$$

dargestellt wird, kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in farblosen Tafeln von der Zusammensetzung: $Th(NO_3)_4 + 12 H_2O$. Dieselben sind an der Luft sehr zerfliesslich und verwandeln sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Exsikkator in das vierfachgewässerte Salz: $Th(NO_3)_4 + 4 H_2O$. Mit Kaliumnitrat bildet es ein Doppelsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist.

4). Das **Thoriumtetrachlorid** oder Chlorthorium $= ThCl_4$ lässt sich

a). in wasserfreier Form durch Glühen

[1]) Siehe die Erkl. 1154 und 1155.

$$Th(OH)_4 + 2SO_2 = Th(SO_3)_2 + 2H_2O$$

Thorium-hydroxyd	Schwefel-dioxyd	Schwefligsaures Thorium	Wasser

eine Lösung von schwefligsaurem Thorium, welches sich allmählich in wasserhaltiger Form = $Th(SO_3)_2 + H_2O$ als weisses, amorphes Pulver abscheidet.

Erkl. 1161. Das Thoriumkaliumsulfat = $Th(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ lässt sich erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Thorium mit einer siedenden Lösung von Kaliumsulfat in solchem Ueberschuss versetzt, dass nach dem Erkalten schwefelsaures Kalium auskristallisiert. Von letzterem wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch weitere Konzentration obiges Doppelsalz erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, in einer sehr konzentrierten Auflösung von Kaliumsulfat unlöslich. Dieses Salz wird häufiger dargestellt, wenn aus dem Thorit oder ähnlichen Mineralien das Thorium absolut frei von anderen Elementen gewonnen werden soll.

Erkl. 1162. Von den Thoriumsalzen der Phosphorsäuren sind die folgenden dargestellt:

1). Neutrales orthophosphorsaures Thorium = $Th_3(PO_4)_4 + 4H_2O$, welches durch doppelte Umsetzung zwischen wässerigen Lösungen von salpetersaurem Thorium und tertiärem phosphorsaurem Natrium im Sinne der Gleichung:

$$3Th(NO_3)_4 + 4Na_3PO_4 = Th_3(PO_4)_4 + 12NaNO_3$$

Salpetersaures Thorium	Tertiäres orthophosphorsaures Natrium	Neutrales orthophosphorsaures Thorium	Salpetersaures Natrium

erhalten wird, 4 Molekule Wasser enthält und in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren leicht löslich ist.

2). Saures orthophosphorsaures Thorium = $ThH_2(PO_4)_2 + H_2O$, das beim Vermischen von Thoriumchloridlösung mit überschüssiger Phosphorsäure gemäss der Gleichung:

$$ThCl_4 + 2H_3PO_4 = ThH_2(PO_4)_2 + 4HCl$$

Thorium-tetrachlorid	Orthophosphorsäure	Saures orthophosphorsaures Thorium	Chlorwasserstoffsäure

von Thoriumdioxyd mit Kohle im Chlorstrome gemäss der Gleichung erhalten:

$$ThO_2 + 2C + 2Cl_2 = ThCl_4 + 2CO$$

Thorium-dioxyd	Kohlenstoff (Kohle)	Chlor	Thorium-tetrachlorid	Kohlenmonoxyd

b). in Lösung entsteht es beim Auflösen von Thoriumdioxyd oder Thoriumhydroxyd in verdünnter Salzsäure entsprechend den Gleichungen:

$$ThO_2 + 4HCl = ThCl_4 + 2H_2O$$

Thorium-hydroxyd	Chlorwasserstoffsäure	Thorium-tetrachlorid	Wasser

$$Th(OH)_4 + 4HCl = ThCl_4 + 4H_2O$$

Thorium-dioxyd	Chlorwasserstoffsäure	Thorium-tetrachlorid	Wasser

Wasserfrei bildet es eine weisse, kristallinische Masse, welche in glänzenden Tafeln sublimiert werden kann. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter freiwilligem Erwärmen.

Das wasserhaltige Chlorid, welches beim Eindampfen der nach b) entstandenen wässerigen Lösungen erhalten wird, kristallisiert in ebenfalls zerfliesslichen Tafeln von der Zusammensetzung: $ThCl_4 + 8H_2O$. In Wasser und auch in Alkohol ist es leicht, in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium (Salmiak) vereinigt es sich zu kristallisierenden Doppelsalzen[1]).

5). Das **Thoriumtetrafluorid** oder Fluorthorium = $ThFl_4$, welches sich auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu der wässerigen Lösung von Chlorthorium im Sinne der folgenden Gleichung:

$$ThCl_4 + 4HFl = ThFl_4 + 4HCl$$

Thorium-tetrachlorid	Fluorwasserstoffsäure	Thorium-tetrachlorid	Chlorwasserstoffsäure

bildet, scheidet sich zunächst als farblose Gallerte ab, welche nach einiger Zeit in ein feines, weisses Pulver übergeht, dem die Formel: $ThFl_4 + 4H_2O$ zukommt. In Wasser und Flusssäure ist es unlöslich und lässt sich selbst durch Erhitzen auf 200° nicht in wasserfreies Salz über-

[1]) Siehe die Erkl. 1156 und 1157.

Erkl. 1163. Für sämtliche in Wasser löslichen Thoriumsalze gelten die folgenden Reaktionen:

1). Von den Alkalien und Salmiakgeist wird weisses Hydroxyd gefällt z. B. in einer Thoriumnitratlösung durch Aetznatron nach der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4\,NaOH = Th(OH)_4 + 4\,NaNO_3$$

Salpetersaures Thorium — Natriumhydroxyd — Thoriumhydroxyd — Salpetersaures Natrium

2). Alkalikarbonate erzeugen einen weissen Niederschlag von basischem Karbonat wechselnder Zusammensetzung, welches in konzentrierten Lösungen des Fällungsmittels leicht löslich ist. Die Abscheidung von basischem Karbonat, z. B. aus Thoriumnitratlösung, erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$2\,Th(NO_3)_4 + 4\,Na_2CO_3 = \underbrace{2\,ThO_2 + CO_2}_{\text{Basisch-kohlensaures Thorium}} + 8\,NaNO_3 + 3\,CO_2$$

Salpetersaures Thorium — Kohlensaures Natrium — Basisch-kohlensaures Thorium — Salpetersaures Natrium — Kohlendioxyd

3). Kaliumsulfat im Ueberschuss scheidet aus schwachsaurer Lösung Thoriumkaliumdoppelsulfat aus entsprechend der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4\,K_2SO_4 = \underbrace{Th(SO_4)_2 + 2\,K_2SO_4}_{\text{Thoriumkaliumsulfat}} + 4\,KNO_3$$

Salpetersaures Thorium — Schwefelsaures Kalium — Thoriumkaliumsulfat — Salpetersaures Kalium

führen. Beim Glühen wird es unter Freiwerden von Fluorwasserstoffgas und Wasserdampf gemäss der Gleichung:

$$(ThFl_4 + 4\,H_2O) = ThO_2 + 4\,HFl + 2\,H_2O$$

Wasserhaltiges Thoriumtetrafluorid — Thoriumdioxyd — Fluorwasserstoffsäure — Wasser

vollständig zu Thoriumdioxyd zersetzt. Mit Fluorkalium bildet es zwei Doppelsalze [1]).

6). Das **neutrale schwefelsaure Thorium** oder Thoriumsulfat [2]) = $Th(SO_4)_2$ wird in wässeriger Lösung am einfachsten durch Auflösen von Thoriumdioxyd in Schwefelsäure erhalten entsprechend der Gleichung:

$$ThO_2 + 2\,H_2SO_4 = Th(SO_4)_2 + 2\,H_2O$$

Thoriumdioxyd — Schwefelsäure — Schwefelsaures Thorium — Wasser

Wird eine derartige wässerige Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur (15°) verdunsten gelassen, so scheidet sich neunfachgewässertes Sulfat = $Th(SO_4)_2 + 9\,H_2O$ in kleinen prismatischen Kristallen aus, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Aus kochender Lösung fällt es bei genügender Konzentration in feinen Nädelchen als dreifachgewässertes Salz = $Th(SO_4)_2 + 3\,H_2O$ aus. Letzteres ist in Wasser noch schwerer löslich, als das mit 9 Molekulen Wasser kristallisierende Salz. Beide verlieren beim Erhitzen ihr Kristallwasser und verwandeln sich beim Glühen unter Abgabe von Schwefeltrioxyd in Thoriumdioxyd entsprechend der Gleichung:

$$Th(SO_4)_2 = ThO_2 + 2\,SO_3$$

Schwefelsaures Thorium — Thoriumdioxyd — Schwefeltrioxyd

Mit schwefelsaurem Kalium vereinigt es sich zu dem in Wasser leicht löslichen Doppelsulfat [3]): $Th(SO_4)_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2O$.

[1]) Siehe die Erkl. 1158 und 1159.
[2]) „ „ „ 1160, 1161 und 1162.
[3]) „ Erkl. 1163.

X. Ueber das Cerium.

Symbol = Ce. Atomgewicht = 140,2. Vierwertig.

Frage 254. Was ist vom Cerium im metallischen Zustande und von dessen Verbindungen bemerkenswert?

Erkl. 1164. Das Cerium kommt in Gemeinschaft mit Lanthan und Didym in dem Cerit, Gadolinit, Orthit u. s. w. vor, welche hauptsächlich in Skandinavien gefunden werden.

Erkl. 1165. *Klaproth* entdeckte 1803 in einem von der schwedischen Eisengrube Bastnäs herrührenden Mineral eine neue Erde und um die gleiche Zeit — ohne von *Klaproths* Versuchen Kenntnis zu haben — gelang es *Berzelius* und *Hiesinger*, aus dem gleichen Mineral ein bis dahin unbekanntes metallisches Element zu isolieren. Zur Verherrlichung der kurz vorher gemachten Entdeckung des Planeten Ceres nannten sie das neue Metall Cerium und bezeichneten danach jenes Mineral Cerit. Aus diesem wurde zunächst die Erde (Cererde) abgeschieden, von welcher aber 1839 *Mosander* nachwies, dass dieselbe nicht einheitlich sei, sondern noch das Oxyd eines zweiten Metalls enthalte. Da dasselbe trotz der vielseitigen Untersuchung des Cerits so lange unbekannt geblieben war, nannte letzterer Chemiker das neue Element: Lanthan (vom griechischen λανθανειν [sprich lanthanein] = verborgen sein). Weiter entdeckte derselbe im Jahr 1843, dass in der Ceriterde ausser dem Oxyd des Ceriums und Lanthans stets noch ein drittes vorkomme. Er nannte, um das gemeinschaftliche Vorkommen dieses dritten Metalls mit Cerium und Lanthan zum Ausdruck zu bringen, dasselbe Didym, welche Bezeichnung dem griechischen διδυμοι (sprich didymoi) = Zwillinge entlehnt worden ist.

Erkl. 1166. Die Abscheidung der Ceritmetalle aus dem Cerit, welcher als Mischung von wasserhaltigem Cer-, Lanthan- und Didymsilikat zu betrachten ist, erfolgt in nachstehender (ziemlich umständlicher und sehr mühevoller) Weise:

Das pulverisierte Mineral wird mit konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet und langsam bis zur Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser behandelt und, nachdem die Kieselsäure in unlösliche Form (durch Verdampfen zur Trockne, Wiederauflösen in Wasser u. s. w.) übergeführt und durch Filtrieren entfernt ist, aus der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zunächst die stets in dem Cerit vorhandenen Spuren von Arsen, Blei, Kupfer u. s. w. ausgeschieden. Die von den hierbei entstehenden Schwefelverbindungen abfiltrierte Lösung wird nach dem An-

Antwort. Das metallische Cerium[1]) ist durch elektrolytische Zerlegung eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Ceriumchlorid und Natriumchlorid dargestellt. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes wird das Chlorcerium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Ceriumhexachlorid}}{Ce_2Cl_6} = \underset{\text{Cerium}}{Ce_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_6}$$

in seine Bestandteile: Cerium und Chlor zerlegt, während das hinzugefügte Chlornatrium das metallisch abgeschiedene Element vor der Berührung mit Luft (Oxydation) schützt.

In seinem Aussehen (Glanz und Farbe) gleicht dasselbe völlig dem Eisen. Sein spezifisches Gewicht beträgt 6,6—6,7 und seine Härte kommt der des Silbers gleich. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, während es in feuchter Atmosphäre allmählich gelbe und dann graue Farbe annimmt. Nach dem Schmelzen besitzt es grosse Duktilität, auch kann es leicht zu Platten, Blech und Draht gepresst werden. In Drahtform lässt es sich bereits in der einfachen Bunsenschen Flamme entzünden, wobei es unter Ausstrahlung eines weit intensiveren Lichts verbrennt als Magnesium. Auch im Chlorgas verbrennt es unter lebhafter Lichtentwickelung, schwieriger im Bromdampf. Auf Wasser wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam ein, indem gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Cerium}}{2Ce} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Ceriumhexahydrat}}{Ce_2(OH)_6} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2}$$

das Metall unter Freiwerden von Wasserstoff in Hexahydrat übergeht. Von konzentrierter Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte gar nicht angegriffen, in verdünnten Lösungen vermögen letztere beiden

[1]) Siehe die Erkl. 1164—1166.

säuern mittelst Salzsäure mit Oxalsäure gefällt, wobei die genannten drei Metalle als unlösliche oxalsaure Salze abgeschieden werden. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen in einer Platinschale und durch darauffolgendes Glühen erhält man die drei Oxyde, welche nun in Salpetersäure gelöst werden. Aus dieser mit viel Wasser verdünnten Lösung der salpetersauren Salze fällt, nachdem unter Zusatz von wenig Schwefelsäure einige Zeit gekocht ist, das Cerium als basisches Sulfat fast vollständig aus. Letzteres wird abfiltriert, gewaschen und Filtrat nebst Waschwasser von neuem mit Oxalsäure behandelt. Die abgeschiedenen Oxalate, welchen auch das Ceriumsalz noch beigemengt ist, hinterlassen beim Glühen wieder Oxyde, und diese werden abermals mit Salpetersäure behandelt, solange als noch Lösung erfolgt. Cerioxyd bleibt zum Teil — weil in Salpetersäure fast unlöslich — zurück, gleichzeitig geht es aber spurenweise in Lösung mit dem Lanthan- und Didymnitrat zusammen. Aus dieser noch alle 3 Elemente enthaltenden Lösung wird nach dem Konzentrieren, Verdünnen mit viel Wasser und Kochen unter Schwefelsäurezusatz das Cerium wieder als basisches Sulfat gefällt, dann werden aus dem Filtrat mittelst Oxalsäure die oxalsauren Salze abgeschieden, diese geglüht und in gleicher Weise von neuem angefangen, wobei man schliesslich das Cerium als Cerioxyd bezw. basisches Sulfat in fast reiner Form neben einer lanthan- und didymhaltigen, von Cerium fast freien, wässerigen Auflösung erhält.

Das Cerioxyd und basische Cersulfat werden in wenig Schwefelsäure gelöst und mit Oxalsäurelösung versetzt, wodurch das oxalsaure Salz des Ceriums neben winzigen Mengen von Lanthan- und Didymoxalat ausgefällt wird. Die abfiltrierten und getrockneten Oxalate hinterlassen beim Glühen ein Gemisch von vorwiegend Ceroxyd und geringen Mengen Lanthan- und Didymoxyd. Der Glührückstand wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung, nachdem längere Zeit in dieselbe Chlor eingeleitet worden, mit überschüssigem essigsaurem Natron gekocht, wobei sich das Cerium allein und zwar als basischessigsaures Salz abscheidet, welches in Oxalsäuresalz verwandelt wird. Durch Glühen des letzteren erhält man schliesslich reines Cerooxyd.

Ueber die weitere Verarbeitung der lanthan- und didymhaltigen Flüssigkeit behufs Reindarstellung von Lanthan und Didym vergleiche das beim Lanthan gesagte.

Erkl. 1167. Bei der Darstellung des Cerooxyds durch Erhitzen der Cerosalze muss ein indifferentes Gas angewandt werden, weil an der Luft das zunächst entstehende Cersesquioxyd unter Sauerstoffaufnahme in Cerdioxyd gemäss der Gleichung:

$$2\,Ce_2O_3 + O_2 = 4\,CeO_2$$

Cersesquioxyd — Sauerstoff — Cerdioxyd (Cerioxyd)

übergeht.

Säuren und auch Chlorwasserstoffsäure Ceriummetall aufzulösen. Von verdünnter Salzsäure wird dieses entsprechend der Gleichung:

$$2\,Ce + 6\,HCl = Ce_2Cl_6 + 3\,H_2$$

Cerium — Chlorwasserstoffsäure — Ceriumhexachlorid — Wasserstoff

unter Wasserstoffentwickelung in lösliches Ceriumhexachlorid übergeführt. In starker Rotglut schmilzt es, ohne zu verdampfen.

Das Cerium bildet zwei Reihen von Verbindungen:

1). solche, welche sich vom sechswertigen Doppelatom: Ce_2 ableiten und gewöhnlich Ceroxydul oder Cerooxydverbindungen genannt werden;

2). solche, die das einfache Atom: Ce enthalten und als Cerioxydverbindungen bezeichnet werden.

Von den Cerooxydverbindungen besitzen die folgenden Wichtigkeit:

a). Cerooxyd $= Ce_2O_3$,
b). Ceronitrat $= Ce_2(NO_3)_6$,
c). Cerokarbonat $= Ce_2(CO_3)_3$,
d). Cerochlorid $= Ce_2Cl_6$,
e). Cerofluorid $= Ce_2Fl_6$,
f). Cerosulfat $= Ce_2(SO_4)_3$.

Die am eingehendsten untersuchten Ceriverbindungen sind:

g). Cerioxyd $= CeO_2$,
h). Cerinitrat $= Ce(NO_3)_4$,
i). Cerifluorid $= CeFl_4$,
k). Cerisulfat $= Ce(SO_4)_2$.

a). Cerooxydverbindungen:

1). Das **Cerooxyd**. Ceroxydul oder Cersesquioxyd $= Ce_2O_3$ entsteht beim Glühen der zersetzlichen Cerosalze (in einer Wasserstoffatmosphäre), z. B. aus kohlensaurem Cerooxyd entsprechend der Gleichung [1]):

$$Ce_2(CO_3)_3 = Ce_2O_3 + 3\,CO_2$$

Cerokarbonat — Cerooxyd (Cersesquioxyd) — Kohlendioxyd

[1]) Siehe Erkl. 1167.

Erkl. 1168. Das dem Cersesquioxyd entsprechende Hydrat von der Zusammensetzung: $Ce_2(OH)_6$ scheidet sich auf Zusatz wässeriger Alkalien zu den Lösungen der Cerosalze entsprechend der Gleichung:

$$Ce_2(NO_3)_6 + 6\,NaOH = Ce_2(OH)_6 + 6\,NaNO_3$$

Salpetersaures Cerium | Natriumhydroxyd | Cerohydroxyd | Salpetersaures Natrium

als flockiger Niederschlag aus, welcher sehr unbeständig ist und bereits an der Luft schnell unter Aufnahme von Kohlendioxyd und Sauerstoff gemäss der Gleichung:

$$4\,Ce_2(OH)_6 + 6\,CO_2 + O_2 = 2\,Ce_2(CO_3)_3 +$$

Cerohydroxyd | Kohlendioxyd | Sauerstoff | Cerokarbonat

$$2\,Ce_2O(OH)_6 + 6\,H_2O$$

Cerioxydhydrat | Wasser

in ein (gelbes) Gemenge von Cerokarbonat und Cerioxydhydrat zerfällt.

Erkl. 1169. Ceronitrat bildet mit den meisten salpetersauren Salzen der ein- und zweiwertigen Basen kristallisierbare Doppelsalze. Dieselben entstehen, wenn wässerige Lösungen von salpetersaurem Cerooxyd mit solchen der betreffenden salpetersauren Salze vermischt werden. Mit Kaliumnitrat z. B. bildet ersteres das Cerokaliumnitrat von der Formel: $Ce_2K_4(NO_3)_{10} + 4H_2O = Ce_2(NO_3)_6 + 4\,KNO_3 + 4\,H_2O$. In Wasser sind diese Doppelnitrate — wie das Ceronitrat selbst — leicht löslich.

Erkl. 1170. Durch Vermischen wässeriger Cerosalzlösungen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Kalium lässt sich neutrales Cerokarbonat nicht gewinnen, vielmehr entsteht bei der Einwirkung von Sodalösung auf Cerosalzlösung (z. B. salpetersaures Cerooxyd) entsprechend der Gleichung:

$$Ce_2(NO_3)_6 + 5\,Na_2CO_3 = \underbrace{Ce_2(CO_3)_3 + 2\,Na_2CO_3}_{\text{Ceronatriumkarbonat}} + 6\,NaNO_3$$

Salpetersaures Cerooxyd | Kohlensaures Natrium | Ceronatriumkarbonat | Salpetersaures Natrium

ein Doppelsalz von Cerokarbonat und Natriumkarbonat. Die Umsetzung zwischen kohlensaurem Kalium und Ceronitrat in wässeriger Lösung erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Ce_2(NO_3)_6 + 4\,K_2CO_3 = \underbrace{Ce_2(CO_3)_3 + K_2CO_3}_{\text{Cerokaliumkarbonat}} + 6\,KNO_3$$

Salpetersaures Cerooxyd | Kohlensaures Kalium | Cerokaliumkarbonat | Salpetersaures Kalium

Erkl. 1171. Das dem kohlensauren Cerooxyd analog zusammengesetzte oxalsaure Salz von der Formel: $Ce_2(C_2O_4)_3$ entsteht, wenn wässerige Lösungen von Cerosalzen (z. B. Ceronitrat) und oxalsaurem Ammonium vermischt werden. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

Dasselbe [1] bildet ein blaugraues Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, von Säuren leicht aufgelöst wird und an der Luft, namentlich beim Erwärmen, Sauerstoff aufnimmt, indem es sich gemäss der Gleichung:

$$2\,Ce_2O_3 + O_2 = 4\,CeO_2$$

Cerooxyd | Sauerstoff | Cerioxyd

in Cerioxyd verwandelt.

2). Das **Ceronitrat** oder salpetersaure Cerooxyd $= Ce_2(NO_3)_6$, welches sich beim Auflösen von Cersesquioxyd in Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$Ce_2O_3 + 6\,HNO_3 = Ce_2(NO_3)_6 + 3\,H_2O$$

Cerooxyd (Cersesquioxyd) | Salpetersäure | Salpetersaures Cerooxyd | Wasser

bildet, scheidet sich aus einer so gewonnenen wässerigen Lösung bei genügender Konzentration als schwach rotgefärbte, kristallinische Masse aus, welche selbst über Schwefelsäure getrocknet noch 12 Molekule Wasser enthält. Dasselbe ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Mit vielen salpetersauren Salzen von ein- und zweiwertigen Metallen liefert es gut kristallisierende Doppelsalze [2].

3). Das **Cerokarbonat** oder kohlensaure Cerooxyd $= Ce_2(CO_3)_3$ wird durch doppelte Umsetzung zwischen Cerosulfat (schwefelsaurem Cerooxyd) und gewöhnlichem — saures Salz enthaltendem — Ammonkarbonat in wässeriger Lösung gewonnen [3]. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$Ce_2(SO_4)_3 + 6\,NH_4HCO_3 = Ce_2(CO_3)_3 +$$

Schwefelsaures Cerooxyd | Saures kohlensaures Ammonium | Kohlensaures Cerooxyd

$$3\,(NH_4)_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,CO_2$$

Schwefelsaures Ammonium | Wasser | Kohlendioxyd

Nach obiger Methode dargestellt, bildet es einen weissen, anfangs amorphen Niederschlag, welcher langsam kristalli-

[1]) Siehe Erkl. 1168.
[2]) „ „ 1169.
[3]) „ „ 1170.

$$Ce_2(NO_3)_6 + 3(NH_4)_2C_2O_4 = Ce_2(C_2O_4)_3 + 6NH_4NO_3$$

Salpetersaures Cerooxyd, Oxalsaures Ammonium, Oxalsaures Cerooxyd, Salpetersaures Ammonium

Dieses Salz, welches sich auch direkt auf Zusatz von Oxalsäurelösung zu den Lösungen der Cerosalze, z. B. aus Cerosulfat gemäss der Gleichung:

$$Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2C_2O_4 = Ce_2(C_2O_4)_3 + 3H_2SO_4$$

Cerosulfat, Oxalsäure, Oxalsaures Cerooxyd, Schwefelsäure

bildet, wird vielfach bei der Darstellung von Cer aus Cerit und ähnlichen ceriumhaltigen Mineralien dargestellt.

Erkl. 1172. Cersesquichlorid bildet sich auch beim Auflösen von Cerdioxyd in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, wobei unter Freiwerden von Chlor folgende Umsetzung stattfindet:

$$2CeO_2 + 8HCl = Ce_2Cl_6 + 4H_2O + Cl_2$$

Cerdioxyd, Chlorwasserstoffsäure, Cersesquichlorid (Cerochlorid), Wasser, Chlor

Erkl. 1173. Die Doppelchloride, welche Cerochlorid mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet und die beim Vermischen der betreffenden wässerigen Lösungen entstehen, haben die folgende Zusammensetzung:

1). Ceroplatinchlorid = $(2Ce_2Cl_6 + 3PtCl_4 + 24H_2O)$,

2). Cerogoldchlorid = $(Ce_2Cl_6 + Au_2Cl_6 + 10H_2O)$.

Erkl. 1174. Cersesquibromid = Ce_2Br_6 ist nicht eingehender untersucht worden. Das Jodid = Ce_2J_6 ist wegen seiner geringen Beständigkeit gleichfalls nicht genauer bekannt.

Erkl. 1175. Das Cerofluorid oder Cersesquifluorid = Ce_2Fl_6 findet sich unter dem mineralogischen Namen „Fluocerit" bei Fahlun in Schweden.

Erkl. 1176. Von den halogenoxysauren Cerosalzen sind

1). Ueberchlorsaures Cerooxyd = $Ce_2(ClO_4)_6 + 16H_2O$,

2). Bromsaures Cerooxyd = $Ce_2(BrO_3)_6 + 18H_2O$,

3). Jodsaures Cerooxyd = $Ce_2(JO_3)_6 + 4H_2O$

dargestellt worden. Dieselben entstehen durch doppelte Umsetzung, besitzen aber keinerlei Wichtigkeit.

nisch wird. In Wasser ist es schwer löslich, von Säuren wird es unter Kohlendioxydentwickelung(Aufbrausen) zerlegt[1]).

4). Das **Cerochlorid** oder Cersesquichlorid = Ce_2Cl_6 wird ausser beim Verbrennen von Cerium im Chlorstrom:

$$2Ce + 3Cl_2 = Ce_2Cl_6$$

Cerium, Chlor, Cerochlorid

noch durch Glühen eines Gemisches von Cersesquioxyd und Kohle in einer Chloratmosphäre entsprechend der Gleichung:

$$Ce_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = Ce_2Cl_6 + 3CO$$

Cerooxyd (Cersesquioxyd), Kohlenstoff, Chlor, Cerochlorid (Cersesquichlorid), Kohlenoxyd

gewonnen [2]).

Aus wässerigen, über Schwefelsäure konzentrierten Lösungen kristallisiert dasselbe in wasserhaltigen, vierseitigen Säulen von der Zusammensetzung: $Ce_2Cl_6 + 15H_2O$; in wässeriger Lösung wird es beim Kochen vollständig zerlegt und zwar gemäss der Gleichung:

$$Ce_2Cl_6 + 2H_2O = Ce_2O_2Cl_2 + 4HCl$$

Cersesquichlorid, Wasser, Ceroxychlorid, Chlorwasserstoffsäure

in schwerlösliches Ceroxychlorid verwandelt. Mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet es gut kristallisierende Doppelchloride [3]).

5). Das **Cerofluorid** oder Cersesquifluorid = Ce_2Fl_6 scheidet sich auf Zusatz von Alkalifluoridlösung zu wässerigen Cerosalzlösungen, z. B. aus einer Ceronitratlösung entsprechend der Gleichung:

$$Ce_2(NO_3)_6 + 6KFl = Ce_2Fl_6 + 6KNO_3$$

Salpetersaures Cerooxyd, Fluorkalium, Cerofluorid (Cersesquifluorid), Salpetersaures Kalium

als unlösliche weisse Gallerte aus, die zu einer harten Masse eintrocknet, welche auch nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure das wasserhaltige Salz: $Ce_2Fl_6 + H_2O$ darstellt[4]).

[1]) Siehe Erkl. 1171.
[2]) „ „ 1172.
[3]) „ „ 1173.
[4]) „ die Erkl. 1174—1176.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

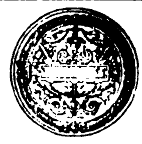
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

V · 22.30

966. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 955. — Seite 369—384.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus **allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 955. — Seite 369—384.

Inhalt:

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1177. Auf der Umwandlung des leichtlöslichen achtfachgewässerten Cerosulfats in sehr schwer lösliches fünffachgewässertes Salz beim Kochen in wässeriger Lösung beruht eine Methode zur Reindarstellung von Cerverbindungen.

Erkl. 1178. Von den Doppelsulfaten des Cerosulfats sind die folgenden näher untersucht:

1). Cerokaliumsulfat $= Ce_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$,

2). Ceronatriumsulfat $= Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,

3). Ceroammoniumsulfat $= Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$.

Ersteres Salz, welches beim Vermischen der wässerigen Lösungen gleichmolekularer Mengen von Cerosulfat und schwefelsaurem Kalium erhalten wird, ist in Wasser schwer löslich, in konzentrierter Kaliumsulfatlösung fast ganz unlöslich. Dasselbe dient zur Abscheidung von Cerium aus Lösungen der drei Ceritmetalle.

Erkl. 1179. Alle in Wasser löslichen Cerosalze (z. B. Ceronitrat) zeigen folgende Umsetzungen:

1). Alkalien und Ammoniak scheiden weisses Cerohydrat $= Ce_2(OH)_6$ ab, welches an der Luft unter Kohlendioxyd- und Sauerstoffaufnahme sich gelblich färbt;

2). Kohlensaure Alkalien erzeugen einen Niederschlag von Doppelkarbonat, der im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich ist;

3). Kaliumsulfatlösung fällt einen weissen Niederschlag von Cerokaliumsulfat, welcher in Wasser schwer, in gesättigter Lösung des benutzten Reagens fast unlöslich ist;

4). Oxalsäure scheidet — auch in sauren Lösungen — weisses, in Wasser schwer lösliches Cerooxalat aus.

Erkl. 1180. Von verdünnten Säuren wird das Cerdioxyd gar nicht angegriffen; erst unter Zusatz gewisser Reduktionsmittel, z. B. Schwefligsäure, wird es von denselben gelöst. Letztere reduziert zunächst entsprechend der Gleichung:

$$H_2SO_3 + 2CeO_2 = H_2SO_4 + Ce_2O_3$$

Schweflige Säure — Cerdioxyd — Schwefelsäure — Cersesquioxyd

das Cerdioxyd zu Sesquioxyd und dieses wird dann von der betreffenden Säure zu Cerosalz gelöst.

6). Das **Cerosulfat** oder schwefelsaure Cerooxyd $= Ce_2(SO_4)_3$ wird am einfachsten durch Auflösen von Cerooxyd oder Cerokarbonat in Schwefelsäure erhalten, wobei es sich im Sinne der Gleichungen:

$$Ce_2O_3 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Cerooxyd (Cersesquioxyd) — Schwefelsäure — Cerosulfat (Schwefelsaures Cerooxyd) — Wasser

$$Ce_2(CO_3)_3 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3CO_2$$

Cerokarbonat (Kohlensaures Cerooxyd) — Schwefelsäure — Cerosulfat (Schwefelsaures Cerooxyd) — Wasser — Kohlendioxyd

bildet.

Beim vorsichtigen Konzentrieren seiner wässerigen Lösungen scheidet sich dasselbe in prismatischen Kristallen als achtfachgewässertes Salz $= Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, geht aber beim Kochen mit Wasser,[1]) in unlösliches, gleichfalls in Prismen kristallisierendes, fünffachgewässertes Salz: $Ce_2(SO_4)_3 + 5H_2O$ über. Beide lassen sich durch Erhitzen in wasserfreies Salz überführen, welches ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 3,916 darstellt. Mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat bildet es Doppelsalze [2]).

b). Ceriverbindungen:

7). Das **Cerioxyd** oder Cerdioxyd $= CeO_2$ wird allgemein beim Glühen der leicht zersetzlichen Cerosalze an der Luft erhalten. Aus Ceronitrat entsteht es z. B. gemäss der Gleichung:

$$Ce_2(NO_3)_6 = 2CeO_2 + 6NO_2 + O_2$$

Salpetersaures Cerooxyd — Cerioxyd — Stickstofftetroxyd — Sauerstoff

Es hinterbleibt als fast weisse, nur schwach gelblich gefärbte Masse vom spezifischen Gewicht 6,0, welche sich beim Erhitzen orangerot färbt, beim Erkalten aber wieder farblos wird. Wird dasselbe im Wasserstoffstrom zum Glühen

[1]) Siehe Erkl. 1177.
[2]) „ die Erkl. 1178 und 1179.

Erkl. 1181. Cerihydroxyd von der Zusammensetzung $= Ce_2O(OH)_6$, welches durch Austritt von 1 Molekul Wasser aus 2 Molekulen Certetrahydrat entstanden gedacht werden kann, entsteht, wenn Cerohydrat in Wasser suspendiert und durch diese Flüssigkeit Chlorgas geleitet wird. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$Ce_2(OH)_6 + Cl_2 + H_2O = Ce_2O(OH)_6 + 2HCl$$

Cerohydroxyd, Chlor, Wasser, Cerihydrat, Chlorwasserstoffsäure

Durch Fällen von Cerisalzlösungen mit Alkalien lässt es sich in reiner Form nicht gewinnen, weil es nach dieser Methode gewonnen stets Alkali enthält.

Erkl. 1182. Wie das Ceronitrat vermag auch das Cerinitrat Doppelsalze zu liefern. Das Cerikaliumnitrat von der Formel: $2Ce(NO_3)_4 + 4KNO_3 + 3H_2O$ scheidet sich beim Verdunsten konzentrierter wässeriger Lösungen der beiden Nitrate aus und bildet säulenförmige, gelbrote Kristalle.

Erkl. 1183. Cerichlorid, -bromid und -jodid sind nicht bekannt.

Erkl. 1184. Cerikaliumdoppelfluorid von der Formel: $2CeFl_4 + 3KFl + 2H_2O$ entsteht beim Lösen von Cerihydroxyd in Fluorwasserstofffluorkalium entsprechend der Gleichung:

$$Ce_2O(OH)_6 + 8(KFl + HFl) =$$

Cerihydroxyd, Fluorwasserstoff-Fluorkalium

$$\underbrace{2CeFl_4 + 3KFl}_{\text{Cerikaliumfluorid}} + 5KFl + 7H_2O$$

Fluorkalium, Wasser

Dasselbe bildet ein weisses, kristallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist.

erhitzt, so verwandelt es sich gemäss der Gleichung:

$$2CeO_2 + H_2 = Ce_2O_3 + H_2O$$

Cerioxyd, Wasserstoff, Ceroxyd (Cersesquioxyd), Wasser

in Cersesquioxyd. Von konzentrierter[1]) Salzsäure und Salpetersäure wird es in der Kälte nicht verändert, in der Wärme verwandelt erstere Säure das Cerdioxyd im Sinne der Gleichung:

$$2CeO_2 + 8HCl = Ce_2Cl_6 + 4H_2O + Cl_2$$

Cerioxyd, Chlorwasserstoffsäure, Cerochlorid (Cersesquichlorid), Wasser, Chlor

unter Freiwerden von Chlor in Cersesquichlorid. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es unter Gelbfärbung in lösliches Cerisulfat übergeführt:

$$CeO_2 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Cerioxyd, Schwefelsäure, Cerisulfat, Wasser

8). Das **Cerinitrat** oder salpetersaure Cerioxyd $= Ce(NO_3)_4$ entsteht, wenn lösliche Cerisalze mit Alkalien gefällt werden und das hierbei entstandene schwerlösliche Cerihydroxyd[2]) in Salpetersäure gelöst wird, wobei es gemäss der Gleichung:

$$Ce_2O(OH)_6 + 8HNO_3 = 2Ce(NO_3)_4 + 7H_2O$$

Cerihydroxyd, Salpetersäure, Cerinitrat, Wasser

in wässeriger Lösung erhalten wird. Beim Verdunsten der letzteren scheidet es sich als rötliche halbfeste, kristallinische Masse ab[3]). Beim Kochen mit Wasser geht es in basische Salze über, deren Zusammensetzung nicht näher bekannt ist[4]).

9). Das **Cerifluorid** oder Certetrafluorid $= CeFl_4$, welches beim Auflösen von Cerihydroxyd in wässeriger Flusssäure gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1180.
[2]) „ „ 1181.
[3]) „ „ 1182.
[4]) „ „ 1183.

Erkl. 1185. Das beim Auflösen von Ceri-oxyd in Schwefelsäure neben Cerisulfat entstehende Cerocerisulfat = $Ce_2(SO_4)_3 + Ce(SO_4)_2$ kristallisiert aus konzentrierten wässerigen Lösungen in grossen, rotgefärbten Kristallen des hexagonalen Systems.

Erkl. 1186. Von den Doppelsulfaten, welche das schwefelsaure Cerioxyd mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet und die den Formeln:

$$Ce(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 = \text{Cerikaliumsulfat}$$

und

$$2Ce(SO_4)_2 + 3(NH_4)_2SO_4 = \text{Ceriammoniumsulfat}$$

entsprechen, entsteht ersteres bei der Einwirkung von schwefelsaurem Cerioxyd auf Kaliumsulfat in angesäuerter wässeriger Lösung als gelber kristallinischer Niederschlag. Dasselbe enthält 2 Molekule Wasser und ist in Kaliumsulfatlösung vollständig unlöslich. Letzteres scheidet sich beim Vermischen der konzentrierten wässerigen Lösungen von Cerisulfat und Ammonsulfat in der Wärme direkt aus und bildet ein gelbbraunes Pulver, das 3 Molekule Wasser enthält.

Erkl. 1187. Ueber das allgemeine Verhalten der Cerisalze gegen chemische Reagentien sei erwähnt, dass dieselben in wässeriger Lösung

1). mit Alkalilaugen und Salmiakgeist unter Abscheidung von gelbem Cerihydrat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Cerisulfat}}{2Ce(SO_4)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{8NaOH} = \underset{\text{Cerihydrat}}{Ce_2O(OH)_6} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{4Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

2). mit kohlensauren Alkalien unter Bildung weisser, unlöslicher Niederschläge von unbekannter Zusammensetzung reagieren.

Es ist ferner zu beachten, dass alle Cerisalze — auch in Lösung — stark oxydierend wirken. In konzentrierter Lösung vermag z. B. Cerisulfat leicht schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydieren, während es selbst entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Cerisulfat}}{2Ce(SO_4)_2} + \underset{\text{Schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Cerosulfat}}{Ce_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4}$$

zu Cerosulfat reduziert wird (vgl. Erkl. 1180).

$$\underset{\text{Cerihydroxyd}}{Ce_2O(OH)_6} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{8HFl} = \underset{\text{Cerifluorid}}{2CeFl_4} + \underset{\text{Wasser}}{7H_2O}$$

entsteht, bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Pulver von der Zusammensetzung: $CeFl_4 + H_2O$; beim Glühen liefert es entsprechend der Gleichung:

$$4\underset{\text{Certetrafluorid}}{(CeFl_4 + H_2O)} = \underset{\text{Cersesquifluorid}}{2Ce_2Fl_6} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{4HFl} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

unter Entweichen von Fluorwasserstoff, Wasserdampf und Sauerstoff Cersesquifluorid. Mit Chlorkalium bildet es ein kristallisiertes Doppelfluorid [1]).

10). Das **Cerisulfat** oder schwefelsaure Cerioxyd = $Ce(SO_4)_2$ bildet sich beim Auflösen von Cerdioxyd in Schwefelsäure neben dem Doppelsalz [2]) Cero-Cerisulfat, indem bei der Einwirkung der genannten Säure Reaktion im folgenden Sinne erfolgt:

$$\underset{\text{Cerdioxyd}}{4CeO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{7H_2SO_4} = \underset{\text{Cerisulfat}}{Ce(SO_4)_2} + \underbrace{Ce_2(SO_4)_3 + Ce(SO_4)_2}_{\text{Cero-Cerisulfat}} + \underset{\text{Wasser}}{7H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Beim Konzentrieren einer derartigen Lösung fällt zuerst das Doppelsalz aus und beim weiteren Eindampfen des Filtrats wird das Cerisulfat von der Formel: $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ erhalten. Letzteres bildet ein gelbes Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich ist, dabei aber gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{Ce(SO_4)_2 + 4H_2O}_{\text{Cerisulfat}} = \underset{\text{Basisches Cersulfat}}{CeO_2, SO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

in basisches Salz zerlegt wird, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Mit Kalium- und Ammoniumsulfatlösung liefert das neutrale Sulfat charakteristische Doppelsalze [3]).

[1]) Siehe Erkl. 1184.
[2]) „ die Erkl. 1185 und 1186.
[3]) „ Erkl. 1187.

XI. Ueber das Lanthan.

Symbol = La. Atomgewicht = 138,5. Vierwertig.

Frage 255. Was ist über das Lanthan und seine wichtigeren Verbindungen hervorzuheben?

Antwort. Analog dem Cerium, ist das Lanthan[1]) in metallischem Zustande leicht durch Elektrolyse eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Lanthanchlorid und Natriumchlorid zu erhalten.

Es bildet eine bleigraue Masse vom spezifischen Gewicht 6,05—6,2, gleicht im allgemeinen dem Cerium, unterscheidet sich aber von letzterem erstens durch seine geringere Beständigkeit an der Luft, indem es auch an trockener Luft infolge oberflächlicher Oxydation rasch stahlblauen Glanz annimmt, zweitens durch seine leichtere Löslichkeit in konzentrierter Salpetersäure. In seinem sonstigen chemischen Verhalten entspricht es durchaus dem Cerium. Die gleiche Analogie besteht auch zwischen den Verbindungen des letzteren Metalls und denen des Lanthans, die sich von dem Lanthanoxyd[2]) = La_2O_3 ableiten und den Ceroverbindungen entsprechen.

Von Wichtigkeit sind die folgenden Lanthanverbindungen:

a). Lanthanoxyd = La_2O_3,
b). Lanthanchlorid = La_2Cl_6,
c). Schwefelsaures Lanthan = $La_2(SO_4)_3$.

1). Das **Lanthanoxyd**[2]) $\doteq La_2O_3$ hinterbleibt beim Glühen der sauerstoffhaltigen Lanthansalze; z. B. wird schwefelsaures Lanthan bei Glühhitze unter Abspaltung von Schwefeltrioxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Lanthan}}{La_2(SO_4)_3} = \underset{\text{Lanthanoxyd}}{La_2O_3} + \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{3\,SO_3}$$

in das Oxyd übergeführt.

Dieses bildet ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 6,53 und verbindet sich mit Wasser, ähnlich den Erdalkalimetalloxyden, unter freiwilligem Erwärmen zu Lanthanhydroxyd entsprechend der Gleichung:

Erkl. 1188. Ueber die Herkunft der Bezeichnung „Lanthan" für dieses seltenere Element, sowie über das Vorkommen von Lanthanverbindungen in der Natur vergl. die Erkl. 1164 bis 1166. Ausser im Cerit, Gadolinit und Orthit findet sich das Lanthan noch im Lanthanit, welcher ein wasserhaltiges Karbonat von der Formel: $La_2(CO_3)_3 + 9\,H_2O$ darstellt und in Pennsylvanien vorkommt.

Die bei der Abscheidung des Cers aus dem Cerit erhaltenen Filtrate dienen zur Gewinnung von Lanthan und Didym, deren vollständige Trennung sehr mühsam ist. Durch Behandeln der genannten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure werden beide in ihre Sulfate verwandelt und diese durch Eindampfen, Auskristallisierenlassen u. s. w. abgeschieden. Von denselben ist nun das schwefelsaure Lanthan in heissem Wasser viel schwerer löslich als das Didymsulfat, und auf dieser Eigenschaft beruht eine sehr häufig benutzte Methode der Trennung beider Elemente.

Erkl. 1189. Lanthandioxyd = LaO_2, welches dem Cerioxyd (CeO_2) entspräche, ist in reinem Zustande nicht bekannt, während das Lanthanoxyd von der Formel: La_2O_3 sicher existiert. Das aus diesem letzteren leicht darstellbare Lanthanhydroxyd = $La_2(OH)_6$ entsteht

1). beim Uebergiessen des Oxyds mit Wasser, wobei dasselbe entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Lanthanoxyd}}{La_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Lanthanhydroxyd}}{La_2(OH)_6}$$

unter Aufnahme von Wasser ins Hydroxyd übergeführt wird;

2). auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den Lanthansalzlösungen, z. B. aus einer Lösung von schwefelsaurem Lanthan mittelst Kaliumhydroxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Lanthansulfat}}{La_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KOH} = \underset{\text{Lanthanhydroxyd}}{La_2(OH)_6} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4}$$

Im letzteren Falle scheidet es sich als farblose Gallerte aus, welche in Wasser etwas löslich ist und beim Trocknen in ein zartes weisses Pulver übergeht. Es reagiert stark alkalisch und nimmt an der Luft schnell Kohlendioxyd auf, wobei es in kohlensaures Salz = $La_2(CO_3)_3$ übergeht.

Erkl. 1190. Die Salze des Lanthans, welche im allgemeinen farblos und nur dann

[1]) Siehe Erkl. 1188.
[2]) „ „ 1189.

gefärbt sind, wenn die betreffende Säure Färbung besitzt, sind von süssem, etwas zusammenziehendem Geschmack.

Erkl. 1191. Da das wasserhaltige Lanthanchlorid beim Eindampfen seiner Lösungen Zersetzung erleidet, so kann auf diesem Wege wasserfreies Chlorid nicht erhalten werden. Um dieses darzustellen, verdampft man zweckmässig eine wässerige Auflösung gleichmolekularer Mengen von Lanthanchlorid und Salmiak zur Trockne und glüht darauf den aus Lanthanchlorid und Chlorammonium bestehenden Rückstand, wobei sich letzteres verflüchtigt, während ersteres in reiner wasserfreier Form zurückbleibt.

Erkl. 1192. Das Lanthanbromid = La_2Br_6, welches durch Auflösen von Lanthanoxyd in wässeriger Bromwasserstoffsäure erhalten wird, kristallisiert beim Eindampfen seiner Lösungen in farblosen, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $La_2Br_6 + 14H_2O$. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Erkl. 1193. Lanthanfluorid = La_2Fl_6 scheidet sich auf Zusatz von Flusssäure zu Lanthansalzlösungen als Gallerte aus, welche beim Trocknen noch 1 Molekul Wasser enthält.

Erkl. 1194. Von den Doppelsulfaten des Lanthans sind die folgenden näher untersucht:

1). Lanthankaliumsulfat = $La_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$,

2). Lanthannatriumsulfat = $La_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,

3). Lanthanammoniumsulfat = $La_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$.

Diese Doppelsalze, welche beim Vermischen der betreffenden schwefelsauren Salze in wässeriger Lösung entstehen, sind in Wasser schwer löslich.

Erkl. 1195. Salpetersaures Lanthan = $La_2(NO_3)_6$, welches beim Auflösen des Oxyds in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der so entstandenen Lösung erhalten wird, kristallisiert mit 12 Molekulen Wasser in farblosen, triklinen Säulen. Das kohlensaure Lanthan = $La_2(CO_3)_3$ entsteht durch doppelte Umsetzung zwischen Lanthansalzen und neutralem kohlensaurem Natrium in Form eines weissen Niederschlags, welcher nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Molekul Wasser enthält.

Erkl. 1196. Die Lanthansalze werden in wässeriger Lösung gleich den Cerosalzen

1). von Natron- oder Kalilauge unter Abscheidung von Lanthanhydroxyd,

2). von kohlensauren Alkalien unter Bildung von unlöslichem kohlensauren Salz und

3). von Kaliumsulfat unter Ausfällung von schwerlöslichem Doppelsulfat zerlegt.

$$La_2O_3 + 3H_2O = La_2(OH)_6$$
Lanthanoxyd Wasser Lanthanhydroxyd

Von Säuren wird es unter Ueberführung in die entsprechenden Salze[1]) gelöst. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure entsteht

2). Das **Lanthanchlorid** oder Chlorlanthan = La_2Cl_6, dessen Bildung der Gleichung:

$$La_2O_3 + 6HCl = La_2Cl_6 + 3H_2O$$
Lanthanoxyd Chlorwasserstoffsäure Lanthanchlorid Wasser

entspricht.

Aus konzentrierten wässerigen Lösungen kristallisiert dasselbe in farblosen, grossen, triklinen wasserhaltigen Kristallen[2]), welche die Zusammensetzung: $La_2Cl_6 + 15H_2O$ besitzen und in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich sind.

Seine Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid gleichen denen des Cerochlorids völlig[3]).

3). Das **schwefelsaure Lanthan** oder Lanthansulfat = $La_2(SO_4)_3$ entsteht in wässeriger Lösung beim Auflösen von Lanthanoxyd in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$La_2O_3 + 3H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
Lanthanoxyd Schwefelsäure Schwefelsaures Lanthan Wasser

und scheidet sich aus konzentrierter Lösung in glänzenden, hexagonalen, wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung: $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ aus. Diese sind in Wasser ziemlich leicht löslich und verwandeln sich bei 240° in wasserfreies Salz, welches sich in Wasser noch leichter als das wasserhaltige löst. Mit schwefelsauren Alkalien bildet das Lanthansulfat kristallisierbare Doppelsulfate[4]), welche in Wasser schwer löslich sind[5]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1190.
[2]) „ „ 1191.
[3]) „ die Erkl. 1192 und 1193.
[4]) „ Erkl. 1194.
[5]) „ die Erkl. 1195 und 1196.

XII. Ueber das Didym.

Symbol = Di. Atomgewicht = 145,9. Vierwertig.

Frage 256. Was ist von dem metallischen Didym und seinen Verbindungen als wichtig anzuführen?

Antwort. Das metallische Didym[1], in gleicher Weise wie die ihm ähnlichen Elemente: Cer und Lanthan durch Elektrolyse von Chlordidym gewonnen, besitzt hellgelbe Farbe und das spezifische Gewicht 6,544. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht und verhält sich gegen Wasser und Säuren genau wie das Cer.

Von wichtigeren Verbindungen des Didyms seien erwähnt:

a). Didymoxyd = Di_2O_3,

b). Didymchlorid = Di_2Cl_6,

c). Didymsulfat = $Di_2(SO_4)_3$.

1). Das **Didymoxyd** = Di_2O_3, welches durch Glühen der sauerstoffhaltigen Salze des Didyms, z. B. aus Didymsulfat im Sinne der Gleichung:

$$Di_2(SO_4)_3 = Di_2O_3 + 3SO_3$$

Schwefelsaures Didym, Didymoxyd, Schwefeltrioxyd

erhalten wird, bildet ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 6,64—6,85 und geht — aber erst beim mehrtägigen Erwärmen mit Wasser — in Didymhydroxyd[2] = $Di_2(OH)_6$ nach folgender Gleichung über:

$$Di_2O_3 + 3H_2O = Di_2(OH)_6$$

Didymoxyd, Wasser, Didymhydroxyd

Von verdünnten Säuren wird es leicht in die entsprechenden Salze[3]) übergeführt.

2). Das **Didymchlorid** oder Chlordidym = Di_2Cl_6 entsteht als wässerige Auflösung beim Behandeln von Didymoxyd mit Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$Di_2O_3 + 6HCl = Di_2Cl_6 + 3H_2O$$

Didymoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Didymchlorid, Wasser

und kristallisiert beim Eindampfen einer so gewonnenen (rosarotgefärbten) Lösung in blauvioletten, monoklinen Tafeln von

[1]) Siehe Erkl. 1197.
[2]) „ „ 1198.
[3]) „ „ 1199.

Erkl. 1197. Ueber die Herkunft der Bezeichnungsweise „Didym" und das Vorkommen der Didymverbindungen in der Natur vergl. die Erkl. 1164—1166.

Erkl. 1198. Das Didymhydroxyd = $Di_2(OH)_6$, welches durch längeres Kochen von Didymoxyd mit Wasser entsprechend der Gleichung:

$$Di_2O_3 + 3H_2O = Di_2(OH)_6$$

Didymoxyd, Wasser, Didymhydroxyd

gewonnen wird, entsteht in einfacherer Weise auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den wässerigen Lösungen der Didymsalze; aus Didymsulfatlösung wird z. B. durch Kalilauge das Didym gemäss der Gleichung:

$$Di_2(SO_4)_3 + 6KOH = Di_2(OH)_6 + 3K_2SO_4$$

Schwefelsaures Didym, Kaliumhydroxyd, Didymhydroxyd, Schwefelsaures Kalium

als Didymhydroxyd ausgefällt und zwar in Form einer hellroten Gallerte, welche sich beim Trocknen in ein dunkelrotes Pulver verwandelt.

Erkl. 1199. Sämtliche Didymsalze besitzen rosenrote, zum Teil rotviolette Farbe und süssen zusammenziehenden Geschmack.

Erkl. 1200. Das Didymbromid kristallisiert beim Eindampfen einer Lösung von Didymoxyd in wässeriger Bromwasserstoffsäure in grossen violetten Kristallen von der Zusammensetzung: $Di_2Br_6 + 12H_2O$. Didymfluorid ist dem Lanthanfluorid ähnlich und entsteht als rötlicher Niederschlag ($Di_2Fl_6 + H_2O$) auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu den Didymsalzen. Jodwasserstoffsaures Didym ist nicht bekannt.

Erkl. 1201. Die Doppelsalze des schwefelsauren Didyms mit den Alkalisulfaten von der Zusammensetzung:

1). Didymkaliumsulfat = $Di_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$,

2). Didymnatriumsulfat = $Di_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,

3). Didymammoniumsulfat = $Di_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$

gleichen völlig denen des schwefelsauren Lanthans und sind, wie diese, in Wasser schwer löslich.

Erkl. 1202. Von sonstigen Salzen des Didyms seien Didymnitrat = $Di_2(NO_3)_6$ und Didymkarbonat = $Di_2(CO_3)_3$ erwähnt.

Ersteres entsteht beim Auflösen von Didymoxyd in verdünnter Salpetersäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Didymoxyd}}{Di_2O_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Didym}}{Di_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

und hinterbleibt beim Eindampfen der so entstandenen Lösungen in violetten, triklinen Prismen von der Zusammensetzung: $Di_2(NO_3)_6 + 12H_2O$.

Das kohlensaure Didym = $Di_2(CO_3)_3$ scheidet sich beim Vermischen von Didymsalzlösungen mit neutralen oder einfachsauren Alkalikarbonaten als wasserhaltiger flockiger, rosenroter Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 6 Molekule Wasser enthält.

Erkl. 1203. Die Didymsalze (z. B. Didymsulfat) reagieren in wässeriger Lösung

a). mit Kali- und Natronlauge unter Abscheidung von weissem unlöslichem, gallertartigem Didymhydroxyd im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Didym}}{Di_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} = \underset{\text{Didymhydroxyd}}{Di_2(OH)_6} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{3K_2SO_4}$$

b). mit Lösungen der neutralen oder einfachsauren Alkalikarbonate unter Bildung von unlöslichem kohlensaurem Didym entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Didym}}{Di_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{3K_2CO_3} = \underset{\text{Kohlensaures Didym}}{Di_2(CO_3)_3} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{3K_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Didym}}{Di_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Einfachsaures kohlensaures Kalium}}{6KHCO_3} = \underset{\text{Kohlensaures Didym}}{Di_2(CO_3)_3} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{3K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Erkl. 1204. Erwähnt sei, dass die Spektralanalyse von höchster Bedeutung gerade für die obigen Elemente der Gadolinit- und Ceriterde ist, da durch sie die einzige Methode gegeben ist, die Verbindungen der betreffenden Metalle auf ihre Reinheit in schärfster Weise zu prüfen. Charakteristisch ist ferner für die Lösungen der Erbium- und Didymsalze die Eigenschaft, bestimmte Strahlen zu absorbieren und deshalb ein durch dunkle Linien unterbrochenes Spektrum zu liefern, wie es in ähnlicher Weise für die Gase gilt.

der Zusammensetzung: $Di_2Cl_6 + 12H_2O$. Dieselben zerfliessen an der Luft rasch und sind in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen zur Trockne erleidet es Zersetzung, indem entsprechend der Gleichung:

$$\underbrace{Di_2Cl_6 + 12H_2O}_{\text{Kristallisiertes Didymchlorid}} = \underset{\text{Didymoxychlorid}}{Di_2O_2Cl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4HCl} + \underset{\text{Wasser}}{10H_2O}$$

unter Freiwerden von Chlorwasserstoff Didymoxychlorid gebildet wird.

Seine Doppelverbindungen mit Gold- und Platinchlorid entsprechen genau denen des Cers und Lanthans[1]).

3). Das **schwefelsaure Didym** oder Didymsulfat = $Di_2(SO_4)_3$ kristallisiert aus seinen wässerigen (rosaroten) Lösungen, welche durch Auflösen von Didymoxyd in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Didymoxyd}}{Di_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Didym}}{Di_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

erhalten werden, beim Eindampfen oder Eindunstenlassen in glänzenden, rosaroten, monoklinen Kristallen von der Zusammensetzung: $Di_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Bei 200° verwandelt es sich in das ebenfalls rosarote, wasserfreie Salz, welches in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich ist. Durch Erhitzen auf Hellrotglut geht das wasserfreie Salz entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Neutrales schwefelsaures Didym}}{Di_2(SO_4)_3} = \underset{\text{Basisch-schwefelsaures Didym}}{(DiO)_2SO_4} + \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{2SO_3}$$

in basisch-schwefelsaures Didym = $(DiO)_2SO_4$ über, welches weiss gefärbt und in Wasser unlöslich ist.

Mit den Alkalisulfaten bildet das neutrale schwefelsaure Didym eine Reihe von Doppelsulfaten, die denen des Cers und Lanthans gleichen[2]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1200.

[2]) „ die Erkl. 1201—1204.

B. Schwere Metalle oder Schwermetalle.

Frage 257. Welche allgemeinen Eigenschaften sind für die Schwermetalle charakteristisch?

Antwort. Die schweren Metalle oder Schwermetalle besitzen ein spezifisches Gewicht von über 5 und sind danach benannt. Entsprechend ihren Haupteigenschaften werden sie in zwei Gruppen gesondert:

1). unedle Metalle,

2). edle Metalle.

Die unedlen Metalle [1]) nehmen beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf (werden oxydiert) und vermögen das Wasser beim Glühen oder bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Dagegen besitzen die edlen Metalle [2]), welche seltener vorkommen als die unedlen, nur geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, indem sie sich an der Luft beim Glühen teils überhaupt nicht, teils nur wenig verändern (oxydieren). Von letzteren wird ferner das Wasser nicht zersetzt weder bei höherer Temperatur noch unter Mitwirkung von Säuren.

[1]) Siehe Erkl. 1205.
[2]) „ „ 1206.

Erkl. 1205. Von den unedlen Metallen zeigen Blei, Wismut und Kupfer insofern ein abweichendes Verhalten, als dieselben nicht die Eigenschaft besitzen, Wasser zu zersetzen. Die Einwirkung des Bleis auf Wasser findet stets unter Mitwirkung von Sauerstoff aus der Luft statt, während dieses Metall für sich allein keinerlei Einwirkung auf das Wasser ausübt.

Erkl. 1206. Die geringe Affinität der edlen Metalle zum Sauerstoff spricht sich in der Eigenschaft ihrer Oxyde, beim Erhitzen Sauerstoff abzugeben und in die Metalle überzugehen, gleichfalls aus.

a). Ueber die unedlen Metalle.

I. Ueber das Mangan.

Symbol = Mn. Atomgewicht = 55. Vierwertig.

Frage 258. Wie wird metallisches Mangan dargestellt und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das metallische Mangan [1]) kann unter anderem gewonnen werden:

1). durch Reduktion der Manganoxyde, z. B. des Manganoxyduloxyds = Mn_3O_4, mittelst Kohle bei Weissglühhitze gemäss der Gleichung:

$$Mn_3O_4 + 4C = 3Mn + 4CO$$

Manganoxyduloxyd, Kohlenstoff (Kohle), Mangan, Kohlenoxyd

2). durch Glühen von Manganchlorür

[1]) Siehe die Erkl. 1207 und 1208.

Erkl. 1207. Die Bezeichnung „Mangan“ rührt von „Magnesia nigra“, welchen Namen in früherer Zeit der Braunstein allgemein führte, her, weil genanntes Mineral damals mit dem Magneteisenstein identifiziert wurde, obgleich dasselbe nicht magnetische Eigenschaften annimmt. Nachdem dies erkannt und der Beweis erbracht war, dass dasselbe eisenfrei sei, nannte man es Pseudomagnes, d. h. falschen Magnet. 1774 entdeckten *Scheele* und *Bergmann*, dass in demselben eine neue Erde (Oxyd) enthalten sei, und kurze Zeit darauf gelang es *Gahn*, aus letzterer

das Metall abzuscheiden, welches anfänglich Magnesium bezeichnet wurde, später jedoch, als in der Talkerde (Magnesia) ein neues Element aufgefunden wurde und für dieses die naturgemässe entsprechende Bezeichnung „Magnesium" in Gebrauch kam, den Namen „Manganesium oder Manganium" erhielt, welcher im Deutschen zu „Mangan" verkürzt wurde.

Erkl. 1208. Verbindungen des Mangans finden sich in der Natur weit verbreitet und werden, weil sie bergmännisch gewonnen werden, Manganerze genannt. Von diesen besitzt die grösste Wichtigkeit der Braunstein oder Pyrolusit, welcher das Mangandi- oder -superoxyd = MnO_2 darstellt, in rhombischen Kristallen oder in blätterigen, faserigen bis dichten Massen sehr verbreitet und meist in grossen Mengen vorkommt. Dahin gehört ferner der quadratisch kristallisierende Braunit = Mn_2O_3, der rhombische Manganit = $Mn_2O_2(OH)_2$, der quadratisch kristallisierende Hausmannit = Mn_3O_4 und der Psilomelan, welcher als ein Gemenge von Mangansuperoxyd, Manganoxydul, Baryumoxyd und Kaliumoxyd zu betrachten ist. Zur Unterscheidung dieser Erze dienen die Farbe des kristallisierten oder dichten Minerals und diejenige des pulverisierten Minerals.

Ausserdem begleitet das Mangan in seinen Verbindungen fast stets die Eisenerze, bedingt die Färbung verschiedener Mineralien, denen es nur in Spuren beigemischt ist und findet sich immer in der Ackerkrume, von welcher es in gewisse Pflanzen übergeht (Weizen, Buchen u. s. w.).

Erkl. 1209. Obgleich das Mangan in seinem Aeussern und in seinem chemischen Verhalten dem Eisen sehr ähnlich ist, vermag es nicht, wie dieses, magnetisch zu werden.

Erkl. 1210. Vermöge seiner bedeutenden Härte ist das metallische Mangan befähigt, selbst Stahl zu ritzen und Glas zu schneiden.

Erkl. 1211. Das Mangan lässt sich mit der Feile leicht bearbeiten, ist aber infolge seiner Sprödigkeit nicht hämmerbar und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Politur anzunehmen.

Erkl. 1212. Bereits unter dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit verwandelt sich das metallische Mangan in Manganoxydhydrat, verhält sich also auch in dieser Hinsicht ähnlich dem Eisen, das sich an feuchter Luft ebenfalls mit einem Ueberzug von Eisenoxydhydrat bedeckt, welchen Vorgang man allgemein als „Rosten des Eisens" bezeichnet.

oder Manganfluorür mit metallischem Natrium, wobei beide Verbindungen ihr Halogen unter Bildung von Chlor- bezw. Fluornatrium abgeben, während gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Natrium}}{2\,Na} = \underset{\text{Mangan}}{Mn} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

$$\underset{\text{Manganfluorür}}{MnFl_2} + \underset{\text{Natrium}}{2\,Na} = \underset{\text{Mangan}}{Mn} + \underset{\text{Fluornatrium}}{2\,NaFl}$$

metallisches Mangan als zusammengeschmolzene Masse zurückbleibt, sie sich mittelst Wasser leicht von den nebenher entstandenen Haloidsalzen befreien lässt;

3). durch elektrolytische Zerlegung von Manganchlorür, wobei letzteres entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} = \underset{\text{Mangan}}{Mn} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

in seine Bestandteile: Mangan und Chlor zerfällt.

Das Mangan besitzt in metallischem Zustand — ähnlich dem Gusseisen [1]) — grauweisse Farbe und das spezifische Gewicht 7,13—7,20. Es ist sehr hart [2]), spröde und äusserst schwer schmelzbar. An feuchter Luft wird es leicht oxydiert [3]), indem es unter Sauerstoffaufnahme zunächst auf der Oberfläche gelb-violett anläuft, allmählich aber vollständig in pulverförmiges schwarzes Oxyd = Mn_2O_3, bezw. ein Hydrat desselben übergeht. In Berührung mit Wasser zersetzt es letzteres unter Wasserstoffentwickelung bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen, und verwandelt sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Mangan}}{Mn} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Manganhydroxydul}}{Mn(OH)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

zunächst in weisses Oxydulhydrat, welches jedoch sofort weiter zu Manganoxydhydrat oxydiert [4]) wird gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1209.
[2]) „ die Erkl. 1210 und 1211.
[3]) „ Erkl. 1212.
[4]) „ „ 1213.

$$4\,Mn(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 2\,Mn_2(OH)_6$$

Manganoxydulhydrat, Wasser, Sauerstoff, Manganoxydhydrat

Von Säuren wird es unter Bildung von Manganoxydulsalzen aufgelöst, so löst es sich z. B. in Chlorwasserstoffsäure leicht, indem es gemäss der Gleichung:

$$Mn + 2\,HCl = MnCl_2 + H_2$$

Mangan, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorür, Wasserstoff

unter Freiwerden von Wasserstoff in Manganchlorür übergeht.

Während das Mangan als solches keine technische Verwendung findet, werden verschiedene Legierungen[1]) desselben vielfach dargestellt, wie z. B. diejenigen mit Eisen (Ferromangan), mit Kupfer (Kupfermangan), mit Kupfer und Zink (Manganneusilber).

[1]) Siehe Erkl. 1214.

Erkl. 1213. Wenn metallisches Mangan unverändert aufbewahrt werden soll, so muss dasselbe entweder — ähnlich dem Kalium — unter Steinöl gelegt oder in Glasröhrchen eingeschmolzen werden.

Erkl. 1214. Das Kupfermangan wird durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfer, Manganoxyd und Kohle dargestellt; es ist eine sehr dehnbare, weiss bis rosa gefärbte Masse, welche sehr politurfähig ist und zur Herstellung architektonischer Gegenstände häufiger benutzt wird.

Eine ausser Mangan und Kupfer noch Zink enthaltende Legierung bildet das sog. Manganneusilber.

Das Eisenmangan oder Ferromangan spielt eine wichtige Rolle im Hochofenprozess bei der Abscheidung des Eisens aus seinen Erzen.

108). Ueber die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Frage 259. Was ist über die Sauerstoffverbindungen des Mangans anzuführen?

Antwort. Die folgenden Sauerstoffverbindungen (Manganoxyde) sind eingehend untersucht:

a). Manganoxydul $= MnO$,

b). Manganoxyd[1]) $= Mn_2O_3$,

c). Manganoxyduloxyd $= Mn_3O_4$,

d). Mangansuperoxyd $= MnO_2$,

e). Manganheptoxyd $= Mn_2O_7$.

1). Das **Manganoxydul** oder Manganoxyd $= MnO$ entsteht[2])

a). beim Glühen von kohlensaurem Manganoxydul unter Luftabschluss[3]) im Sinne der Gleichung:

$$MnCO_3 = MnO + CO_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydul, Kohlendioxyd

[1]) Siehe Erkl. 1215.
[2]) „ „ 1216.
[3]) „ „ 1217.

Erkl. 1215. Da das Manganoxyd $= Mn_2O_3$ quadratisch kristallisiert (als sogen. Braunit), während die analogen Oxyde (Sesquioxyde), wie Aluminiumoxyd als Rubin, Saphir u. s. w. hexagonal-rhomboedrisch kristallisieren, und da dasselbe von verdünnten Säuren (Schwefel- und Salpetersäure) unter Abscheidung von Mangandioxyd zerlegt, von verdünnter Schwefelsäure z. B. gemäss der Gleichung:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$$

Manganoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Manganoxydul, Mangansuperoxyd, Wasser

in Mangandioxyd und Manganoxydulsulfat $= MnSO_4$ verwandelt wird, so wird von verschiedenen Chemikern das Manganoxyd als Doppelverbindung von Mangandioxyd und Manganoxydul ($Mn_2O_3 = MnO_2 + MnO$) betrachtet.

Ein gleiches Verhalten gegen verdünnte Säuren zeigt auch das Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4), indem es von verdünnter Schwefelsäure z. B. entsprechend der Gleichung:

$$Mn_3O_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$
Mangan-oxydul-oxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Manganoxydul, Mangansuperoxyd, Wasser

in 2 Molekule Manganoxydulsulfat und 1 Molekul Mangansuperoxyd verwandelt wird. Da dasselbe ferner als Hausmannit quadratisch und nicht wie die analogen Verbindungen der Formel: R_3O_4 (z. B. Fe_3O_4 = Magneteisenstein) regulär kristallisiert, so kann dasselbe auch als Doppelverbindung von Mangandioxyd und Manganoxydul aufgefasst werden ($Mn_3O_4 = MnO_2 + 2MnO$).

Erkl. 1216. In der Natur findet sich das Manganoxydul (MnO) unter der mineralogischen Bezeichnung: Manganosit. Derselbe bildet glänzend grüne, undeutlich kristallinische Massen.

Erkl. 1217. Die Darstellung von Manganoxydul durch Glühen von Manganokarbonat = $MnCO_3$ muss deshalb unter Luftabschluss stattfinden, weil andernfalls das entstandene Oxydul gemäss der Gleichung:

$$6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$$
Manganoxydul, Sauerstoff, Manganoxyduloxyd

in Manganoxyduloxyd übergehen würde.

Erkl. 1218. Das Manganoxydul vermag in fein verteiltem Zustande so energisch Sauerstoff aus der Luft zu absorbieren, dass es sich dabei entzündet und unter Verglimmen in Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) verwandelt.

Erkl 1219. Natürlich kommt das Manganoxyd (Mn_2O_3) als sog. Braunit vor, und zwar in quadratischen, braunschwarzen, sehr harten Oktaedern vom spezifischen Gewicht 4,752. Pulverisiert besitzt derselbe eine rotbraune Farbe, wodurch er leicht von dem Braunstein, dessen Pulver eisengrau gefärbt ist, unterschieden werden kann.

Erkl. 1220. Auch durch Erhitzen von Mangansuperoxyd (Braunstein) in trockenem Sauerstoff, Stickstoff oder im Luftstrom lässt sich Manganoxyd erhalten entsprechend der Gleichung:

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$
Mangansuperoxyd, Manganoxyd, Sauerstoff

Hierbei darf jedoch die Temperatur nicht höher steigen als diejenige, welche man mittelst eines einfachen *Bunsen*schen Brenners erhält.

Erkl. 1221. Das Manganoxyd besitzt die Eigenschaft, wenn es bei der Glasfabrikation dem Glasfluss beigemengt wird, diesem eine violette Farbe zu erteilen. Die Färbung des Amethysts ist gleichfalls durch Manganoxyd bedingt.

b). beim Erhitzen der höheren Sauerstoffstufen des Mangans, z. B. des Manganoxyds = Mn_2O_3 im Wasserstoffstrom, gemäss der Gleichung:

$$Mn_2O_3 + H_2 = 2MnO + H_2O$$
Manganoxyd, Wasserstoff, Manganoxydul, Wasser

Es bildet ein grünliches amorphes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,7—5,0. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht[1]) zu Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) gemäss der Gleichung:

$$6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$$
Manganoxydul, Sauerstoff, Manganoxyduloxyd

Von Kohle kann es selbst bei stärkster Glühhitze und beim Ueberleiten von Wasserstoff nicht zu metallischem Mangen reduziert werden. Von Säuren wird es leicht gelöst unter Bildung von Manganoxydul- oder Manganosalzen, so z. B. löst es sich in Chlorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$
Manganoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorür, Wasser

2). Das **Manganoxyd**, Manganidoxyd oder Mangansesquioxyd[2]) = Mn_2O_3 wird allgemein durch Glühen der Sauerstoffverbindungen des Mangans[3]) im Sauerstoffstrom erhalten. Das vorher besprochene Manganoxydul (MnO) z. B. verwandelt sich beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre gemäss der Gleichung:

$$4MnO + O_2 = 2Mn_2O_3$$
Manganoxydul, Sauerstoff, Manganoxyd

vollständig in Manganoxyd.

Dasselbe stellt ein amorphes, fast schwarzes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,325 dar[4]). Es besitzt nur schwach basische (salzbildende) Eigenschaften[5]), indem es von kalter Chlorwasserstoffsäure

---

[1]) Siehe Erkl. 1218.
[2]) „ die Erkl. 1219 u. 1215.
[3]) „ Erkl. 1220.
[4]) „ „ 1221.
[5]) „ „ 1222.

Erkl. 1222. Der schwach basische (salzbildende) Charakter des Manganoxyds äussert sich auch in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure. Beide verwandeln dasselbe beim Kochen nicht in Oxydsalz (Manganoxydsulfat bezw. Manganoxydnitrat), sondern in Oxydulsalz (Manganoxydulsulfat bezw. -nitrat), indem zugleich Mangandioxyd sich abscheidet, wie es den folgenden Gleichungen entspricht:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$$

Manganoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Manganoxydul, Mangansuperoxyd, Wasser

$$Mn_2O_3 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + H_2O$$

Manganoxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Manganoxydul, Mangansuperoxyd, Wasser

Ueber die auf diesen Umsetzungen beruhende Auffassung des Manganoxyds als Doppelverbindung von Mangandioxyd und Manganoxydul vergl. Erkl. 1215.

Erkl. 1223. In der Natur findet sich das Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) als sog. Hausmannit oder Schwarzmanganerz. Dasselbe kristallisiert quadratisch, besitzt das spezifische Gewicht 4,856 und liefert beim Zerreiben ein braunes Pulver.

Erkl. 1224. Ueber die Folgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Manganoxyduloxyds, welche aus der Kristallform desselben, sowie seinem Verhalten gegen verdünnte Säuren abgeleitet sind, vergl. Erkl. 1215.

Erkl. 1225. Das Mangansuperoxyd verwandelt sich bei höherer Temperatur in einem Strome von Luft oder Stickstoff gleichfalls in Oxyduloxyd. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Mangansuperoxyd, Manganoxyduloxyd, Sauerstoff

Erkl. 1226. Gegen Säuren zeigt das Manganoxyduloxyd folgendes Verhalten:

1). Von Salzsäure wird es unter Freiwerden von Chlor entsprechend der Gleichung:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2$$

Manganoxyduloxyd, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorür, Wasser, Chlor

als Manganchlorür gelöst.

2). Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln dasselbe beim Kochen unter Abscheidung von Mangansuperoxyd in Oxydulsulfat bezw. -nitrat gemäss den Gleichungen:

zwar unter Bildung des entsprechenden Oxydsalzes = Manganchlorid (Mn_2Cl_6) gemäss der Gleichung:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = Mn_2Cl_6 + 3H_2O$$

Manganoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorid, Wasser

aufgelöst wird, während bei Anwendung von heisser Salzsäure nicht Oxydsalz, sondern Oxydulsalz (Manganchlorür) entsteht, indem das zunächst entstandene Chlorid infolge der Unbeständigkeit der von Manganoxyd sich ableitenden Salze unter Freiwerden von Chlor entsprechend der Gleichung:

$$Mn_2Cl_6 = 2MnCl_2 + Cl_2$$

Manganchlorid, Manganchlorür, Chlor

in das beständigere Oxydulsalz = Manganchlorür ($MnCl_2$) übergeht.

3). Das **Manganoxyduloxyd** [1]) oder Manganomanganidoxyd = Mn_3O_4 lässt sich aus allen anderen Manganoxyden durch [2]) heftiges Glühen an der Luft darstellen; so z. B. verwandelt sich das Oxydul = MnO, wenn es unter Luftzutritt stark geführt wird, gemäss der Gleichung:

$$6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$$

Manganoxydul, Sauerstoff (aus Luft), Manganoxyduloxyd

in Manganoxyduloxyd, indem es Sauerstoff aufnimmt, während die höheren Oxydationsstufen des Mangans, z. B. Manganoxyd (Mn_2O_3), bei der gleichen Operation ihren Sauerstoff zum Teil abgeben entsprechend der Gleichung:

$$6Mn_2O_3 = 4Mn_3O_4 + O_2$$

Manganoxyd, Manganoxyduloxyd, Sauerstoff

Es bildet ein braunrotes amorphes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,72. Aehnlich dem Manganoxyde (Mn_2O_3) besitzt es keine stark basischen Eigenschaften, da es bei der Behandlung mit Säuren [3]) nicht in die entsprechenden Salze über-

---

[1]) Siehe die Erkl. 1223 u. 1224.
[2]) „ Erkl. 1225.
[3]) „ „ 1226.

$$Mn_3O_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

Mn_3O_4	$2H_2SO_4$	$2MnSO_4$	MnO_2	$2H_2O$
Mangan-oxydul-oxyd	Schwefel-säure	Schwefelsaures Mangan-oxydul	Mangan-dioxyd	Wasser

$$Mn_3O_4 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O$$

Mn_3O_4	$4HNO_3$	$2Mn(NO_3)_2$	MnO_2	$2H_2O$
Mangan-oxydul-oxyd	Salpeter-säure	Salpetersaures Mangan-oxydul	Mangan-dioxyd	Wasser

3). Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es unter Sauerstoffentwickelung in schwefelsaures Manganoxydul übergeführt:

$$2Mn_3O_4 + 6H_2SO_4 = 6MnSO_4 + 6H_2O + O_2$$

$2Mn_3O_4$	$6H_2SO_4$	$6MnSO_4$	$6H_2O$	O_2
Mangan-oxyduloxyd	Schwefel-säure	Schwefel-saures Mangan-oxydul	Wasser	Sauer-stoff

Erkl. 1227. Das Mangansuperoxyd (MnO_2) bildet das in eisenschwarzen, rhombischen Prismen kristallisierende oder in Form von strahligen Massen natürlich vorkommende Mineral: Braunstein oder Pyrolusit, welches wegen seiner vielfachen technischen Verwendung bergmännisch gewonnen wird. Es findet sich hauptsächlich bei Ihlefeld im Harz, bei Ilmenau in Thüringen, ferner in Nassau und Hessen an verschiedenen Orten, vor allem aber in der spanischen Provinz Huelva, von wo es in grossen Mengen exportiert wird. Dasselbe enthält ausser Mangansuperoxyd stets Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Siliciumdioxyd („Gangart"). Das spezifische Gewicht des natürlichen Superoxyds beträgt 4,82. Die Farbe seines Pulvers ist eisengrau, wodurch es sich vom Braunit (Mn_2O_3) leicht unterscheiden lässt.

Erkl. 1228. Das Mangansuperoxyd (der „Braunstein") führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Manganperoxyd, Mangandioxyd oder Manganüberoxyd. Im Lateinischen heisst dasselbe: Manganum hyperoxydatum; von den Franzosen wird es Peroxyde de manganèse, von den Engländern Brownstone oder Oxide of manganese genannt.

Erkl. 1229. Das Mangansuperoxyd vermag mit Wasser eine Reihe sog. Hydrate zu bilden, von denen das einfachste die Formel: $MnO_2 + H_2O = H_2MnO_3$ besitzt. Meistens scheidet sich der künstliche Braunstein in dieser Form (als sog. Hydrat) ab. Es ist nun charakteristisch, dass jenes Hydrat sich vollständig wie eine Säure verhält und mit zahlreichen Basen Salze zu liefern im stande ist. In Berührung mit Kalkwasser verwandelt es sich entsprechend der Gleichung:

$$(MnO_2 + H_2O) + Ca(OH)_2 = (MnO_2 + CaO) + 2H_2O$$

$(MnO_2 + H_2O)$	$Ca(OH)_2$	$(MnO_2 + CaO)$	$2H_2O$
Mangansuperoxydhydrat	Calcium-hydroxyd (Kalkwasser)	Calciummanganit	Wasser

in sogen. Calciummanganit ($MnO_2 + CaO = CaMnO_3$) und selbst in neutralen Salzlösungen zugehen vermag, sondern vollständig oder teilweise als Oxydulsalz gelöst wird.

4). Das gewöhnlich Braunstein genannte **Mangansuperoxyd** oder Mangandioxyd = MnO_2, welches natürlich weit verbreitet vorkommt und in grossen Mengen bergmännisch gewonnen wird, lässt sich künstlich durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul (Manganonitrat) = $Mn(NO_3)_2$ darstellen, indem letzteres bei gelindem Erwärmen (am besten zwischen 150 und 160°) im Sinne der Gleichung:

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

$Mn(NO_3)_2$	MnO_2	$2NO_2$
Salpetersaures Manganoxydul (Manganonitrat)	Mangan-superoxyd	Stickstoff-tetroxyd

unter Entwickelung von Stickstofftetroxyd in Mangansuperoxyd übergeht.

Weit wichtiger als das auf künstlichem Wege erhaltene Mangansuperoxyd ist das natürlich vorkommende Produkt, der Braunstein oder Pyrolusit.

In reinem Zusand besitzen beide die folgenden Eigenschaften[1]): Bei schwachem Glühen werden sie unter Verlust des vierten Teils ihres Sauerstoffs gemäss der Gleichung:

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$

$4MnO_2$	$2Mn_2O_3$	O_2
Mangan-dioxyd	Mangan-oxyd	Sauer-stoff

in Manganoxyd übergeführt; bei starker Rotglut, indem ein Drittel des Sauerstoffs frei wird, bildet sich entsprechend der Gleichung:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

$3MnO_2$	Mn_3O_4	O_2
Mangan-superoxyd	Mangan-oxyduloxyd	Sauer-stoff

Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) und, wenn im Wasserstoffstrome geglüht wird, findet Reduktion zu Manganoxydul (MnO) statt:

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$

MnO_2	H_2	MnO	H_2O
Mangan-superoxyd	Wasser-stoff	Mangan-oxydul	Wasser

Charakteristisch ist ferner das Verhalten des Mangansuperoxydes gegen Säuren.

[1]) Siehe die Erkl. 1227 und 1228.

vermag es diese salzbildende Eigenschaft zu äussern. Auf Zusatz von Mangansuperoxydhydrat zu einer neutralen Lösung von Calciumchlorid scheidet sich gemäss der Gleichung:

$$(MnO_2 + H_2O) + CaCl_2 = (MnO_2 + CaO) + 2HCl$$

(Mangansuperoxydhydrat; Chlorcalcium; Calciummanganit; Chlorwasserstoffsäure)

obiges Calciummanganit aus, indem gleichzeitig Chlorwasserstoff frei wird und stark saure Reaktion der anfangs neutralen Lösung bedingt.

Erkl. 1230. Da der Verbrauch von Braunstein in der Fabrikation von Chlor und Chlorkalk ein sehr bedeutender ist und der Preis des natürlichen Produktes — namentlich infolge der Transportkosten — sich eigentlich hoch stellt, so ist es seit langer Zeit das Bestreben gewesen, die gemäss der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

(Mangansuperoxyd; Chlorwasserstoffsäure; Manganchlorür; Wasser; Chlor)

erhaltene Chlormanganlauge in Mangansuperoxd oder ein in ähnlicher Weise als Chlorentwickeler wirkendes Produkt überzuführen.

Praktisch verwertbar hat sich allein das von *Weldon* angegebene Verfahren zur Wiedergewinnung oder Regeneration des Braunsteins erwiesen. Die bei der Verwendung von natürlichem Braunstein erhaltene Manganbrühe, welche neben überschüssiger Salzsäure hauptsächlich Manganchlorür und Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) enthält, wird zur Neutralisation der freien Säure und zur Abscheidung des Eisens mit kohlensaurem Kalk behandelt, welcher folgende Umsetzungen bedingt:

$$2HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

(Chlorwasserstoffsäure; Kohlensaures Calcium; Chlorcalcium; Wasser; Kohlendioxyd)

$$Fe_2Cl_6 + 3CaCO_3 + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3CaCl_2 + 3CO_2$$

(Eisenchlorid; Kohlensaures Calcium; Wasser; Eisenhydroxyd; Chlorcalcium; Kohlendioxyd)

Nachdem dadurch die Lauge neutralisiert und das in derselben als Chlorid gelöste Eisen in unlösliches zu Boden fallendes Eisenhydroxyd verwandelt worden ist, wird die rosenrotgefärbte klare Lösung von Manganchlorür und Chlorcalcium abgegossen und mit soviel Kalkmilch versetzt, dass auf 1 Molekul Manganchlorür 2 Molekule Kalk zur Wirkung kommen. Hierbei bildet sich entsprechend der Gleichung:

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaCl_2$$

(Manganchlorür; Calciumhydroxyd (Kalkmilch); Manganoxydulhydrat; Chlorcalcium)

zunächst weisses Manganoxydulhydrat, welches Von Chlorwasserstoffsäure wird es zunächst, und zwar in der Kälte ausschliesslich, als Mangantetrachlorid gelöst im Sinne der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

(Mangansuperoxyd; Chlorwasserstoffsäure; Mangantetrachlorid; Wasser)

In der Wärme wird letzteres jedoch sofort entsprechend der Gleichung:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

(Mangantetrachlorid; Manganchlorür; Chlor)

unter Freiwerden von 2 Atomen Chlor in Manganchlorür [1]) übergeführt. Von Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen als Manganosulfat gelöst, indem die Hälfte des Sauerstoffs entweicht:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

(Mangansuperoxyd; Schwefelsäure; Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat); Wasser; Sauerstoff)

Leichter findet diese Ueberführung in Oxydulsulfat statt, wenn gewisse leicht oxydierbare Substanzen, z. B. Oxalsäure ($H_2C_2O_4$) hinzugesetzt werden, wobei letztere sich oxydieren, d. h. zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen:

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

(Mangansuperoxyd; Oxalsäure; Schwefelsäure; Schwefelsaures Manganoxydul (Manganosulfat); Wasser; Kohlendioxyd)

Wasserstoffsuperoxydlösungen werden von demselben zersetzt, indem das Mangandioxyd, ohne verändert zu werden, gemäss der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO_2 + H_2O + O$$

(Mangansuperoxyd; Wasserstoffsuperoxyd; Mangansuperoxyd; Wasser; Sauerstoff)

---

[1]) Siehe die Erkl. 1229 u. 1230 und Bd. I Antw. auf Frage 327.

in der Chlorcalciumlösung suspendiert bleibt, die zugleich noch Calciumhydroxyd (Kalkmilch) enthält. Diese genannte Flüssigkeit wird nun in einen hohen eisernen Cylinder überführt und bei ca. 55° Luft in letzteren eingepresst. Der Luftsauerstoff unter Mitwirkung des noch in Lösung befindlichen Calciumhydrates veranlasst folgende Umsetzung:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2Ca(OH)_2 = 2CaMnO_3 + 4H_2O$$

Manganoxydulhydrat, Sauerstoff (Luft), Calciumhydroxyd (Kalkmilch), Calciummanganit, Wasser

Somit entsteht Calciummanganit, jene Doppelverbindung von Mangandioxyd und Calciumoxyd ($CaMnO_3 = MnO_2 + CaO$), die infolge ihrer Unlöslichkeit als Schlamm zu Boden sinkt und nach völligem Absitzenlassen als breiige Masse erhalten wird. Dieser Manganschlamm oder „künstliche Braunstein“ vermag in gleicher Weise wie das natürliche Produkt als Chlorentwickeler zu dienen, indem er bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

Calciummanganit (Künstlicher Braunstein), Chlorwasserstoffsäure, Chlorcalcium, Manganchlorür, Wasser, Chlor

gasförmiges Chlor liefert, wie der mehr oder weniger reine natürliche Braunstein. Zu beachten ist, dass allerdings für die Zersetzung des künstlichen Braunsteins (die Hälfte) mehr Salzsäure erforderlich ist, was aber bei dem äusserst niedrigen Preise derselben nur wenig ins Gewicht fällt.

Erkl. 1231. Für die Chlor- und Chlorkalkindustrie ist es von höchster Wichtigkeit, schnell und einfach die Güte eines natürlichen oder künstlichen Braunsteins erkennen, d. h. ermitteln zu können, wieviel Chlor die betreffenden Produkte zu liefern im stande sind. Gewöhnlich verfährt man folgendermassen:

Man kocht eine gewogene Menge desselben mit Salzsäure, leitet das freigewordene Chlor in Jodkaliumlösung und bestimmt die gemäss der Gleichung:

$$Cl_2 + 2KJ = J_2 + 2KCl$$

Chlor, Jodkalium, Jod, Chlorkalium

abgeschiedene Jodmenge mittelst einer Natriumthiosulfatlösung, deren Gehalt an $Na_2S_2O_3$ bekannt ist, indem man zu der jodhaltigen Salzlösung solange Thiosulfatlösung hinzusetzt, bis die Farbe des Jods verschwunden ist, was der Fall ist, sobald alles Jod entsprechend der Gleichung:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Jod, Natriumthiosulfat, Jodnatrium, Tetrathionsaures Natrium

in Jodnatrium sich verwandelt hat.

das Wasserstoffsuperoxyd unter Abspaltung von Sauerstoff zerlegt. Findet diese Reaktion in saurer Lösung statt, z. B. bei Anwesenheit von Schwefelsäure, so wird das Mangansuperoxyd in Oxydulsalz verwandelt, indem die Hälfte seines Sauerstoffs gleichzeitig frei wird:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Mangansuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Manganoxydul, Wasser, Sauerstoff

Das Mangandioxyd findet eine äusserst vielseitige technische Anwendung; es dient hauptsächlich:

a). zur Darstellung von Chlorgas [1]),
b). zur Gewinnung von Sauerstoff [2]),
c). zur Abscheidung von Brom aus den Mutterlaugen, welche bei der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze u. s. w. gewonnen werden [3]),
d). zur Gewinnung von Jod aus dem sogen. Kelp [4]),
e). zum Färben und Entfärben des Glases [5]),
f). zur Bereitung des sogen. Ferromangans [6]),
g) als Ausgangsmaterial bei der Fabrikation von übermangansaurem Kali u. s. w. [7]).

5). Das **Manganheptoxyd** = Mn_2O_7 wird erhalten, wenn gut getrocknetes übermangansaures Kalium mit stark abgekühlter [8]) konzentrierter Schwefelsäure übergossen wird. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Uebermangansaures Kalium, Schwefelsäure, Manganheptoxyd, Schwefelsaures Kalium, Wasser

[1]) Siehe Bd. I Antw. auf Frage 327.
[2]) „ „ I Erkl. 113.
[3]) „ „ I Antw. auf Frage 343.
[4]) „ „ I „ „ „ 353.
[5]) „ Erkl. 1232.
[6]) „ „ 1214.
[7]) „ „ 1233.
[8]) „ „ 1234.

Erkl. 1232. Hinsichtlich der Verwendung des Mangansuperoxydes in der Glasindustrie zum Entfärben des Glases sei erwähnt, dass bei der Herstellung von gewöhnlichem Fenster- und Flaschenglas weniger reine, stets eisenhaltige Materialien benutzt werden und dass deshalb diese Glassorte infolge des entstandenen Eisenoxydulsilikates (Fe_2SiO_4) grüngefärbt ist. Wird aber der Schmelze von Anfang Braunstein zugesetzt, so oxydiert letzterer das grüngefärbte Eisenoxydulsilikat (Fe_2SiO_4) teilweise zu gelbem Eisenoxydsilikat $= Fe_4(SiO_4)_3$, welche sich ihrerseits mit dem violettgefärbten Manganoxydsilikat $= Mn_4(SiO_4)_3$ nach dem Prinzip der komplementären Farben aufheben, d. h. Farblosigkeit bedingen.

Erkl. 1233. Ueber die Bereitung des übermangansauren Kaliums aus Mangansuperoxyd vergl. Antw. auf Frage 264.

Erkl. 1234. Die Umsetzung zwischen Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure verläuft, falls nicht sorgfältig gekühlt wird, so heftig, dass von dem freigewordenen Sauerstoff das entstandene Mangansuperoxyd mit fortgerissen wird und die Luft mit zusammenhängenden braunen flockigen Massen erfüllt. Noch energischer gestaltet sich die Reaktion bei Zusatz leicht oxydierbarer organischer Substanzen, indem diese unter Feuer- und Explosionserscheinungen oxydiert werden. Auf alle Fälle sind derartige Versuche mit äusserster Vorsicht und unter Innehaltung aller nur irgendwie möglichen Sicherheitsmassregeln vorzunehmen.

Dasselbe scheidet sich als dunkelgefärbtes, nicht kristallisierendes Oel aus, welches bei vorsichtigem Erwärmen in dunkelviolettgefärbte Dämpfe übergeht, bei raschem Erhitzen sich dagegen äusserst heftig (explosionsartig) zersetzt, indem unter Sauerstoffentwickelung Mangandioxyd gebildet wird:

$$2\,Mn_2O_7 = 4\,MnO_2 + 3\,O_2$$

Manganheptoxyd — Mangansuperoxyd — Sauerstoff

Infolge dieser Sauerstoffabgabe gehört das Manganheptoxyd zu den energisch oxydierenden Körpern; z. B. werden organische Substanzen (Alkohol u. s. w.) sofort unter Entzündung oxydiert (verbrannt).

109). Ueber die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Frage 260. Was ist über die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff bemerkenswert?

Erkl. 1235. Als seltenes Mineral kommt in Schweden das Manganoxydulhydrat unter der mineralogischen Bezeichnung: Pyrochroit vor.

Erkl. 1236. Manganoxydul (MnO) vermag nicht direkt Wasser aufzunehmen und in Oxydulhydrat überzugehen.

Erkl. 1237. Ueber die vorübergehende Bildung von Manganoxydulhydrat bei dem sog. *Weldon*schen Verfahren der Regenerierung des Braunsteins vergl. Erkl. 1230.

Antwort. Von Wichtigkeit sind nur die folgenden Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff:

a). Manganoxydulhydrat $= Mn(OH)_2$,

b). Manganoxydhydrat $= Mn_2(OH)_6$.

1). Das **Manganoxydulhydrat,** Manganhydroxydul oder Manganohydrat[1]) $= Mn(OH)_2$ bildet[2]) sich auf Zusatz von Alkalien zu wässerigen Manganoxydulsalzlösungen entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 1235.
[2]) „ die Erkl. 1236 und 1237.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

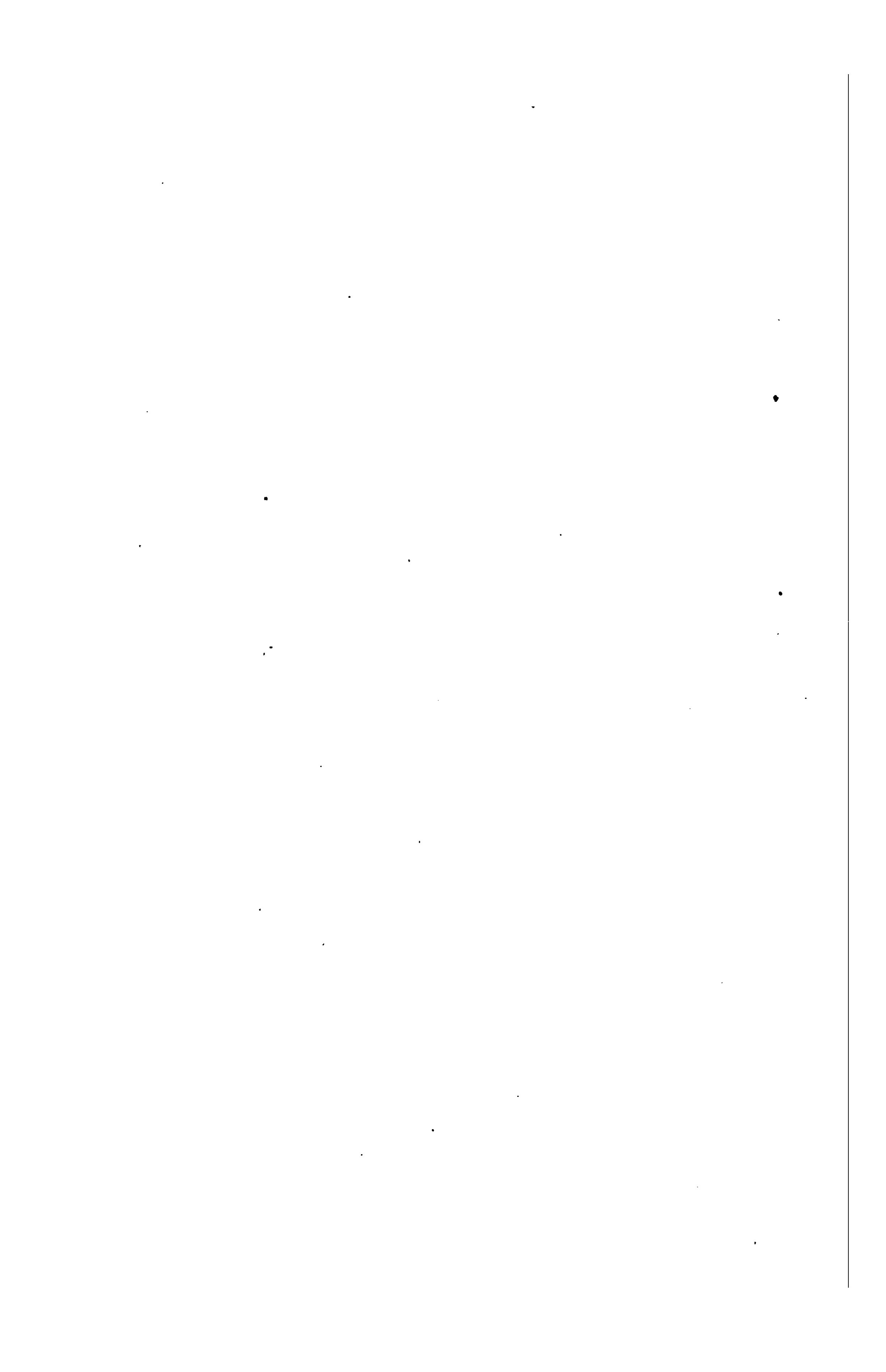
Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



V. 22305

967. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 966. — Seite 385—400.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 966. — Seite 385—400.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1238. Das Manganoxydulhydrat geht noch schneller in Oxydhydrat über, wenn in eine Lösung, die ersteres suspendiert enthält, Chlor eingeleitet oder wenn dieselbe mit Chlorkalklösung vermischt wird. Die hierbei stattfindenden Reaktionen entsprechen den Gleichungen:

$$2Mn(OH)_2 + Cl_2 + 2H_2O = Mn_2(OH)_6 + 2HCl$$

Manganoxydulhydrat, Chlor, Wasser, Manganoxydhydrat, Chlorwasserstoffsäure

$$2Mn(OH)_2 + CaCl(ClO) + H_2O = Mn_2(OH)_6 + CaCl_2$$

Manganoxydulhydrat, Chlorkalk (Bleichverbindung), Wasser, Manganoxydhydrat, Chlorcalcium

Erkl. 1239. Wie aus seiner Löslichkeit in Säuren hervorgeht, besitzt das Manganoxydulhydrat basische Eigenschaften. Während aus den Manganoxydulsalzlösungen durch Kali und Natron alles Mangan in Form von Oxydulhydrat $= Mn(OH)_2$ abgeschieden wird, ist die Fällung mittelst Salmiakgeistes keine vollständige, worin sich der stark basische Charakter des Oxydulhydrats bezw. Oxyduls (gegenüber dem Ammoniak) offenbart.

Erkl. 1240. Ausser dem Manganhexahydrat $= Mn_2(OH)_6$ existiert noch das Dihydrat $= Mn_2O_2(OH)_2$, welches dem Aluminiumdihydrat vergleichbar ist. Natürlich kommt dasselbe als rhombisch kristallisierender Manganit vor. Auf künstlichem Wege ist dasselbe durch Behandeln von Manganidsulfat = schwefelsaurem Manganoxyd mit Wasser erhalten worden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O = Mn_2O_2(OH)_2 + 3H_2SO_4$$

Schwefelsaures Manganoxyd, Wasser, Manganoxyddihydrat, Schwefelsäure

Erkl. 1241. Von sonstigen Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff und Wasserstoff seien noch die folgenden erwähnt:

1). Mangansäure $= H_2MnO_4$,

2). Uebermangansäure $= HMnO_4$.

Von diesen beiden Verbindungen, die, wie ihre Namen andeuten, Säureeigenschaften besitzen, ist erstere, die Mangansäure (H_2MnO_4) in freiem Zustande (auch als Anhydrid) nicht bekannt, da sie unbeständig ist und in den Fällen, wo sie entstehen müsste, z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kalium (K_2MnO_4) sofort unter Abscheidung von Mangansuperoxyd gemäss der Gleichung:

$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Manganoxydul, Natriumhydroxyd, Manganoxydulhydrat, Schwefelsaures Natrium

Dasselbe scheidet sich als weisser flockiger Niederschlag aus, welcher in feuchtem Zustande an der Luft sehr unbeständig ist, indem er unter Braunfärbung rasch zu Manganoxydhydrat gemäss der Gleichung:

$$4Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 2Mn_2(OH)_6$$

Manganoxydulhydrat, Wasser, Sauerstoff, Manganoxydulhydrat

oxydiert wird[1]). Wird der Niederschlag bei Luftabschluss ausgewaschen und dann schnell in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, so ist er weit beständiger und erleidet obige Umwandlung in Manganoxydhydrat erst bei schwachem Erwärmen. In verdünnten Säuren löst[2]) sich das Manganoxydulhydrat unter Bildung von Manganoxydulsalzen leicht auf; von Chlorwasserstoffsäure z. B. wird dasselbe glatt als Manganchlorür gelöst:

$$Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O$$

Manganoxydulhydrat, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorür, Wasser

2). Das **Manganoxydhydrat** oder Manganidhydrat[3]) $= Mn_2(OH)_6$ wird am einfachsten erhalten, wenn die wässerige, mit Salmiak und Ammoniak übersättigte Lösung eines Manganoxydulsalzes, z. B. von schwefelsaurem Manganoxydul, einige Zeit an der Luft stehen bleibt. Der in letzterer enthaltene Sauerstoff bedingt alsdann im Sinne der Gleichung:

$$4MnSO_4 + 8NH_4Cl + 8(NH_3 + H_2O) + 2H_2O + O_2 = 2Mn_2(OH)_6 + 8NH_4Cl + 4(NH_4)_2SO_4$$

Schwefelsaures Manganoxydul, Chlorammonium, Salmiakgeist, Wasser, Sauerstoff (aus Luft), Manganidhydroxyd, Chlorammonium (Salmiak), Schwefelsaures Ammonium

[1]) Siehe Erkl. 1238.
[2]) „ „ 1239.
[3]) „ „ 1240.

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$
Mangansäure (unbekannt) — Uebermangansäure — Mangansuperoxyd — Wasser

in Uebermangansäure zerfällt. Diese, deren Bildung nach vorstehender Gleichung am einfachsten erfolgt, ist nur in Lösung beständig. Ihre Lösungen sind intensiv violettrot gefärbt und zerfallen allmählich, momentan beim Erhitzen, indem sich Superoxyd abscheidet und Sauerstoff frei wird:

$$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$
Uebermangansäure — Mangansuperoxyd — Sauerstoff — Wasser

Abscheidung von Manganidhydroxyd in Form eines schwarzbraunen Pulvers. In feuchtem Zustand löst es sich in kalter Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$Mn_2(OH)_6 + 6HCl = Mn_2Cl_6 + 6H_2O$$
Manganidhydroxyd — Chlorwasserstoffsäure — Manganchlorid — Wasser

zu Manganchlorid, welches beim Erwärmen unter Freiwerden von Chlor in Manganchlorür übergeht [1].

[1]) Siehe Erkl. 1241.

110). Ueber die Salze des Mangans.

Frage 261. Was ist im allgemeinen über die Mangansalze zu bemerken?

Antwort. Es gibt drei Reihen von Mangansalzen [1]):

a). **Manganoxydulsalze**, welche sich vom Manganoxydul (MnO) ableiten;

b). **Manganoxydsalze**, die dem Manganoxyd (Mn_2O_3) entsprechen und das sechswertige Doppelatom Mn_2 enthalten;

c). **Mangansäuresalze**, welche sich einerseits von der hypothetischen Mangansäure [2]) = H_2MnO_4 ableiten („Manganate"), andererseits auf die Uebermangansäure [3]) ($HMnO_4$) zurückzuführen sind („Permanganate").

[1]) Siehe Erkl. 1242.
[2]) „ „ 1243.
[3]) „ ebendaselbst.

Erkl. 1242. Es sei darauf hingewiesen, dass man auch die Verbindungen, welche das Mangansuperoxydhydrat ($MnO_2 + H_2O$) mit Basen, z. B. Calciumoxyd, zu bilden vermag, die sog. Manganite, als Salze einer Säure = H_2MnO_3 betrachten kann (vergl. Erkl. 1229).

Erkl. 1243. Ueber die Mangansäure (H_2MnO_4) und Uebermangansäure ($HMnO_4$) vergl. Erkl. 1241.

a). Ueber die Manganoxydulsalze.

Frage 262. Welche Manganoxydulsalze besitzen besondere Wichtigkeit, wie werden dieselben dargestellt und was ist über ihr chemisches Verhalten bemerkenswert?

Antwort. Als wichtig seien die folgenden Manganoxydul- oder Manganosalze hervorgehoben:

a). Salpetersaures Manganoxydul . . . . = $Mn(NO_3)_2$,
b). Kohlensaures Manganoxydul . . . . = $MnCO_3$,
c). Manganchlorür . . = $MnCl_2$,

Erkl. 1244. Die Manganoxydul- oder Manganosalze — absolute Reinheit derselben vorausgesetzt — besitzen eine blassrötliche Farbe, schmecken metallisch zusammenziehend und reagieren neutral.

Ihre Lösungen zeigen gegen die üblichen Reagentien folgendes Verhalten:

1). Kali- und Natronlauge scheiden z. B. aus einer Manganoxydulnitratlösung weisses Oxydulhydrat aus:

$$Mn(NO_3)_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KNO_3$$

Salpetersaures Manganoxydul, Kaliumhydroxyd, Manganoxydulhydrat, Salpetersaures Kalium

Bei Anwendung von Ammoniak ist die Fällung keine vollständige.

2). Auf Zusatz der Alkalikarbonate entsteht weisses kohlensaures Manganoxydul($MnCO_3$) gemäss der Gleichung:

$$Mn(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + 2NaNO_3$$

Salpetersaures Manganoxydul, Kohlensaures Natrium (Soda), Kohlensaures Manganoxydul, Salpetersaures Natrium

3). Ammoniumhydrosulfid erzeugt einen fleischfarbenen Niederschlag von Manganohydrosulfid:

$$Mn(NO_3)_2 + 2NH_4SH = Mn(SH)_2 + 2NH_4NO_3$$

Salpetersaures Manganoxydul, Ammoniumhydrosulfid, Manganhydrosulfid, Salpetersaures Ammonium

Beim Erwärmen verwandelt sich letzteres entsprechend der Gleichung:

$$Mn(SH)_2 = MnS + H_2S$$

Manganohydrosulfid, Manganosulfid, Schwefelwasserstoff

in grünes Manganosulfid.

4). Auf Zusatz von Salpetersäure und Mennige zu der selbst stark verdünnten Lösung der Manganoxydulsalze nimmt letztere beim Kochen violettrote Färbung an, welche von entstandener Uebermangansäure herrührt:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Salpetersaures Manganoxydul, Bleisuperoxyd (Mennige), Salpetersäure, Uebermangansäure, Salpetersaures Blei, Wasser

Diese äusserst charakteristische Reaktion tritt aber nur ein, wenn Chloride nicht zugegen sind, da durch Chlorwasserstoffsäure die jene Färbung hervorrufende Uebermangansäure sofort völlig reduziert wird:

$$2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl$$

Uebermangansäure, Chlorwasserstoffsäure, Manganchlorür, Wasser, Chlor

d). Schwefelsaures Manganoxydul . . . . $= MnSO_4$,

e). Orthophosphorsaures Manganoxydul . . $= Mn_3(PO_4)_2$,

f). Arsensaures Manganoxydul . . . . . $= Mn_3(AsO_4)_2$.

1). Das **salpetersaure Manganoxydul**[1]) oder Manganonitrat $= Mn(NO_3)_2$ entsteht in wässeriger Lösung beim Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Salpetersäure gemäss der Gleichung:

$$MnCO_3 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Salpetersäure, Salpetersaures Manganoxydul, Wasser, Kohlendioxyd

Beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung hinterbleibt dasselbe als wasserhaltige Kristallmasse von der Zusammensetzung $= Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$. Es ist äusserst leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich, zerfliesst an der Luft sehr schnell und zersetzt sich, wenn es behufs Ueberführung in wasserfreies Salz erhitzt wird, vollständig, indem ein nach der Temperatur wechselndes Gemenge von Oxyd, Oxyduloxyd und Superoxyd zurückbleibt.

2). Das **kohlensaure Manganoxydul**[2]) oder Manganokarbonat $= MnCO_3$ scheidet sich auf Zusatz von Alkalikarbonaten aus den Lösungen anderer Manganoxydulsalze aus. Zwischen den Lösungen von Manganonitratlösung z. B. und kohlensaurem Natrium findet entsprechend der Gleichung:

$$Mn(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + 2NaNO_3$$

Salpetersaures Manganoxydul, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Manganoxydul, Salpetersaures Natrium

Umsetzung statt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1244.
[2]) „ „ 1245.

Erkl. 1245. Kohlensaures Manganoxydul findet sich natürlich in amorpher Form als Dialogit und rhomboedrisch kristallisierend als Manganspat. Sowohl dem Dialogit als dem Manganspat sind stets die analogen (isomorphen) kohlensauren Salze des Eisens, Calciums und Magnesiums beigemengt.

Erkl. 1246. Auf die Löslichkeit des kohlensauren Manganoxyduls in kohlensäurehaltigem Wasser ist das Vorkommen des Mangans in manchen Quellwassern u. s. w. zurückzuführen.

Erkl. 1247. Von *Dunlop* ist der Vorschlag ausgegangen, die manganchlorürhaltige Brühe („Manganbrühe") durch kohlensaures Calcium bei hoher Temperatur unter Druck in kohlensaures Manganoxydul umzuwandeln und dieses gleichfalls unter Erwärmen mittelst feuchter Luft in Superoxyd überzuführen. Dieses Verfahren zur Regenerierung des Braunsteins, dessen Prinzip der Gleichung:

$$2\,MnCO_3 + O_2 = 2\,MnO_2 + 2\,CO_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Sauerstoff (Luft), Mangansuperoxyd, Kohlendioxyd

entspricht, ist jedoch praktisch nur von einer Fabrik (der Tennantschen in Glasgow) durchgeführt.

Eine noch ältere Methode ist von *Balmain* angegeben, welcher die Manganchlorürlösung nach der Abscheidung des Eisens mit Ammonkarbonat enthaltendem sog. Gaswasser behandelt und das so entstandene unlösliche Manganokarbonat auf Flammenöfen erhitzt, wobei sich dasselbe in ein Gemisch von Superoxyd und anderen Oxyden umwandelt, welches — allerdings weit weniger rentabel als der nach *Weldon* fabrizierte künstliche Braunstein — zur Chlorentwickelung verwandt werden kann.

Erkl. 1248. Aus der bei der Chlordarstellung mittelst Salzsäure und Braunstein zurückbleibenden Manganbrühe lässt sich reines Manganchlorür folgendermassen erhalten:

Zur Entfernung des als Eisenchlorid gelösten, von dem Eisengehalt des natürlichen Braunsteins herrührenden Eisen wird die technische Manganchlorürlösung mit soviel kohlensaurem Manganoxydul versetzt, dass alles Eisenchlorid in (unlösliches) Hydroxyd verwandelt wird entsprechend der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + 3\,MnCO_3 + 3\,H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3\,MnCl_2 + 3\,CO_2$$

Eisenchlorid, Kohlensaures Manganoxydul, Wasser, Eisenhydroxyd, Manganchlorür, Kohlendioxyd

In obiger Weise erhalten bildet dasselbe einen weissen, amorphen, wasserhaltigen Niederschlag, welcher in feuchtem Zustande an der Luft sehr schnell oxydiert wird, indem derselbe sich entsprechend der Gleichung:

$$6\,MnCO_3 + O_2 + 8\,H_2O = 2\,(Mn_3O_4 + 4\,H_2O) + 6\,CO_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Sauerstoff, Wasser, Wasserhaltiges Manganoxyduloxyd, Kohlendioxyd

zum Teil in wasserhaltiges Manganoxyduloxyd verwandelt, welches Braunfärbung bedingt. Weit beständiger ist das kohlensaure Manganoxydul, wenn bei seiner Abscheidung ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali vermieden oder, was noch besser ist, wenn saures kohlensaures Alkali angewandt wird. Der so erhaltene weisse Niederschlag verändert sich an der Luft fast gar nicht und besitzt die Zusammensetzung $= MnCO_3 + H_2O$.

Aehnlich dem kohlensauren Calcium ist es in kohlendioxydhaltigem Wasser leicht löslich [1]), wobei es als saures Karbonat in Lösung geht:

$$MnCO_3 + CO_2 + H_2O = MnH_2(CO_3)_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Kohlendioxyd, Wasser, Saures kohlensaures Manganoxydul

Beim Erwärmen unter Luftabschluss oder in der Atmosphäre eines indifferenten Gases (z. B. Wasserdampf) verwandelt es sich gemäss der Gleichung:

$$MnCO_3 = MnO + CO_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydul, Kohlendioxyd

unter Freiwerden von Kohlendioxyd in Manganoxydul, während es sich beim Glühen an der Luft gleichfalls unter Kohlendioxydentwickelung in Manganoxyduloxyd zersetzt:

$$6\,MnCO_3 + O_2 = 2\,Mn_3O_4 + 6\,CO_2$$

Kohlensaures Manganoxydul, Sauerstoff, Manganoxyduloxyd, Kohlendioxyd

Wie alle Karbonate wird es von Säu-

[1]) Siehe Erkl. 1246.

Von dem entstandenen Hydrat kann die Manganchlorürlösung abgegossen und in dieser Form für die meisten Zwecke, besonders in der Färberei, direkt verwandt werden.

Erkl. 1249. 100 Teile Wasser lösen bei 10° ungefähr 38 Teile wasserfreies Manganchlorür, 46 Teile bei 30° und 55 Teile bei 63°; in der gleichen Menge Wasser lösen sich vom wasserhaltigen Salz ($MnCl_2 + 4H_2O$) bei 10° bereits 150 Teile, bei 30° etwa 270 Teile.

Erkl. 1250. Das wasserfreie Manganchlorür bildet sich aus dem Ammondoppelsalz im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{MnCl_2 + 2NH_4Cl}_{\text{Manganammoniumchlorid}} = \underbrace{MnCl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{2NH_4Cl}_{\text{Chlorammonium (Salmiak)}}$$

Erkl. 1251. Genauer untersucht sind die folgenden Doppelchloride des Mangans:

1). Manganchlorür-Chlorrubidium $= MnCl_2 + 2RbCl + 3H_2O$,

2). Manganchlorür-Chlorcaesium $= MnCl_2 + 2CsCl + 3H_2O$,

3). Manganchlorür-Chlorammonium $= MnCl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$.

Dieselben entstehen beim Vermischen der wässerigen gesättigten Lösungen der beiden betreffenden Salze und scheiden sich direkt in kristallisierter Form aus.

Erkl. 1252. Das Manganbromür ($MnBr_2$) und das Manganjodür (MnJ_2) sind durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Brom- bezw. Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Dieselben kristallisieren, sind aber wenig beständig, indem sich das Bromür selbst bei gelindem Erwärmen leicht zersetzt und das Jodür schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodabscheidung verändert wird.

Beim Auflösen von Manganokarbonat in wässeriger Fluorwasserstoffsäure bildet sich Manganfluorür ($MnFl_2$), welches kristallisiert und sehr beständig ist. Von Interesse ist die Doppelverbindung desselben mit Siliciumfluorid, das Mangansiliciumfluorid oder Kieselfluormangan ($MnFl_2 + SiFl_4$), welches sich beim Eindampfen einer Lösung von Manganokarbonat in Kieselfluorwasserstoffsäure in grossen hexagonalen Kristallen abscheidet.

ren unter Entweichen von Kohlendioxyd in das Salz der betreffenden Säure übergeführt [1]).

3). Das **Manganchlorür** [2]), Manganchlorid oder Chlormangan $= MnCl_2$ wird am zweckmässigsten durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewonnen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$\underbrace{MnCO_3}_{\text{Kohlensaures Manganoxydul}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}} = \underbrace{MnCl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}$$

Beim Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösung kristallisiert es in rosenrot gefärbten, monoklinen, wasserhaltigen Tafeln von der Zusammensetzung: $MnCl_2 + 4H_2O$. Das wasserhaltige Salz ist in Wasser sehr und in Alkohol ziemlich leicht löslich [3]). Beim Erhitzen schmilzt es im Kristallwasser und zerfällt dann in ein weisses Pulver, welches das wasserärmere Salz: $MnCl_2 + 2H_2O$ darstellt. Wasserfrei lässt es sich nur erhalten [4]) entweder durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes in einer Chlorwasserstoffatmosphäre oder durch Glühen des Mangan-Ammoniumdoppelsalzes: ($MnCl_2 + 2NH_4Cl$), welch letzteres unter Abgabe des Chlorammoniums in das wasserfreie Salz übergeht. Dieses schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterigen rötlichen Masse, lässt sich aber nicht verflüchtigen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen an der Luft erleidet es langsam Zersetzung, indem unter dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit Salzsäuregas entweicht und unter Aufnahme von Sauerstoff Oxyduloxyd zurückbleibt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

$$\underbrace{6MnCl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{6H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{2Mn_3O_4}_{\text{Manganoxyduloxyd}} + \underbrace{12HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}}$$

[1]) Siehe Erkl. 1247. | [3]) Siehe Erkl. 1249.
[2]) „ „ 1248. | [4]) „ „ 1250.

Das Manganchlorür vermag mit verschiedenen Alkalihaloiden gut kristallisierende Doppelsalze [1]) zu bilden [2]).

4). **Das schwefelsaure Manganoxydul** oder Manganosulfat = $MnSO_4$, welches entweder durch Auflösen von Manganokarbonat in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$MnCO_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Manganoxydul, Schwefelsäure, Schwefelsaures Manganoxydul, Kohlendioxyd, Wasser

oder bei der Behandlung irgend eines Manganoxyds, z. B. aus Mangansuperoxyd, entsprechend der Gleichung:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Mangansuperoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Manganoxydul, Wasser, Sauerstoff

dargestellt wird [3]), scheidet sich beim Eindampfen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen wässerigen Auflösung als rosenrot gefärbtes, wasserhaltiges Salz ab, dessen Wassergehalt von der Temperatur abhängig ist, bei welcher die Abscheidung erfolgt, indem sich unterhalb 6° ein siebenfachgewässertes [4]) Salz ($MnSO_4 + 7H_2O$), zwischen 7 und 20° ein fünffachgewässertes [5]) ($MnSO_4 + 5H_2O$) und oberhalb 20° ein Salz [6]) mit 4 Molekulen Kristallwasser ($MnSO_4 + 4H_2O$) bildet. Wasserfrei erhält man das Manganosulfat durch Glühen dieser wasserhaltigen Salze, und in dieser Form bildet es eine weisse, nicht kristallinische Masse.

Das Manganosulfat, sowohl das wasserhaltige als auch das wasserfreie Salz, ist in Wasser leicht löslich und zeigt ausser den für alle löslichen Manganoxydulsalze charakteristischen Reaktionen auch die Umsetzungen, durch welche die löslichen Sulfate gekennzeichnet sind.

Erkl. 1253. Das chlorsaure Manganoxydul = $Mn(ClO_3)_2$, das jodsaure Manganoxydul = $Mn(JO_3)_2$ und das überjodsaure Manganoxydul = $Mn(JO_4)_2$ sind durch doppelte Umsetzung dargestellt, besitzen aber keinerlei Bedeutung.

Erkl. 1254. Um aus gewöhnlichem eisenhaltigem Braunstein reines schwefelsaures Manganoxydul zu bereiten, löst man ersteren in verdünnter Schwefelsäure, wobei neben Manganosulfat gleichfalls lösliches Ferrisulfat entsteht. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht. Infolgedessen verwandelt sich das schwefelsaure Eisenoxyd gemäss der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenoxyd, Schwefeltrioxyd

unter Schwefeltrioxydentwickelung in unlösliches Eisenoxyd, so dass bei der Behandlung des erkalteten Rückstandes nur Manganosulfat in Lösung geht. Durch Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation wird aus der so erhaltenen Flüssigkeit reines wasserhaltiges, schwefelsaures Manganoxydul gewonnen.

Erkl. 1255. Das siebenfachgewässerte Manganosulfat kristallisiert monoklin und ist mit dem Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7H_2O$) isomorph, das fünffachgewässerte trikline Sulfat ist mit dem Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$) isomorph.

Das 4 Molekule Kristallwasser enthaltende Manganosulfat verliert beim Erhitzen (gegen 115°) 3 Molekule, während das letzte selbst bei 200° nicht entweicht. Wegen dieser festen Bindung des einen Molekuls wird — ähnlich wie dem Magnesiumsulfat — auch diesem wasserhaltigen Salze die kompliziertere Zusammensetzung: $MnH_2SO_5 + 3H_2O = MnSO_4 + 4H_2O$ von vielen Chemikern zugeschrieben.

Erkl. 1256. Von den Alkalidoppelsulfaten sind das

1). Manganokaliumsulfat = $MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$,

2). Manganonatriumsulfat = $MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,

3). Manganoammoniumsulfat = $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$

durch Vermischen der beiden betreffenden gesättigten Salzlösungen dargestellt worden.

---

[1]) Siehe Erkl. 1251.
[2]) „ die Erkl. 1252 und 1253.
[3]) „ Erkl. 1254.
[4]) „ „ 1255.
[5]) „ ebendaselbst.
[6]) „ ebendaselbst.

Erkl. 1257. Das unterschwefligsaure Manganoxydul oder Manganodithionat = MnS_2O_6, welches sich in Lösung beim Durchleiten von gasförmigem Schwefeldioxyd durch fein gepulvertes Mangansuperoxyd suspendiert enthaltendes Wasser bildet entsprechend der Gleichung:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$

Mangansuperoxyd, Schwefeldioxyd, Unterschwefligsaures Manganoxydul

besitzt insofern Wichtigkeit, weil es in den Laboratorien vielfach dargestellt wird, da dasselbe mittelst Barytwassers tetrathionsaures Baryum und dieses bei der Behandlung mit Schwefelsäure freie Tetrathionsäure (als Lösung) liefert.

Erkl. 1258. Auch das pyrophosphorsaure Manganoxydul = $Mn_2P_2O_7$ ist bekannt und durch doppelte Umsetzung zwischen den wässerigen Lösungen der Manganoxydulsalze und der pyrophosphorsauren Alkalien gewonnen.

Das dimetaphosphorsaure Mangan = MnP_2O_6 entsteht beim Erhitzen von Manganoxydulsalzen mit überschüssiger Phosphorsäure auf ungefähr 310°.

Neutrale Manganoxydulsalze von der Phosphorig- und Arsensäure sind nicht bekannt.

Das tetraborsaure Manganoxydul oder Manganotetraborat = MnB_4O_7 scheidet sich auf Zusatz von Boraxlösung zu der Lösung der Manganoxydulsalze, z. B. Manganosulfat, aus. Im letzteren Falle entspricht seine Bildung der Gleichung:

$$MnSO_4 + Na_2B_4O_7 = MnB_4O_7 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Manganoxydul, Natriumpyroborat (Borax), Manganotetraborat, Schwefelsaures Natrium

Dasselbe besitzt insofern Wichtigkeit, als es in der Firnisfabrikation als Trockenmittel (lateinisch = Siccativum) vielfache Verwendung findet.

Erkl. 1259. Kieselsaures Manganoxydul oder Manganometasilikat = $MnSiO_3$ bildet einen Bestandteil vieler Mineralien, z. B. des Rhodonits, des Manganaugits u. a. Orthokieselsaures Mangan = Mn_2SiO_4 findet sich in der Natur als sogen. Tephroit.

Erkl. 1260. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, besitzen die Manganoxydulsalze grosse Aehnlichkeit einerseits mit den Oxydulsalzen des Eisens und Chroms, andererseits mit den Salzen des Magnesiums und Zinks.

Mit den Alkalisulfaten bildet das schwefelsaure Manganoxydul hellrot gefärbte, gut kristallisierende Doppelsalze [1]).

5). Das **orthophosphorsaure Manganoxydul** oder Manganoorthophosphat = $Mn_3(PO_4)_2$ entsteht auf Zusatz von Dinatriumphosphatlösung zu den wässerigen Auflösungen der Manganoxydulsalze, z. B. aus Manganosulfat im Sinne der Gleichung:

$$3MnSO_4 + 2Na_2HPO_4 = Mn_3(PO_4)_2 + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Manganoxydul, Dinatriumphosphat, Orthophosphorsaures Manganoxydul, Schwefelsaures Natrium, Schwefelsäure

Dasselbe [2]) scheidet sich als kristallinischer weisser Niederschlag aus und besitzt die Zusammensetzung: $Mn_3(PO_4)_2 + 7H_2O$. In Wasser ist es schwer löslich und verliert beim Erhitzen auf 120° vier Molekule seines Kristallwassers, während der Rest des letzteren erst bei Glühhitze entweicht. Von überschüssiger Phosphorsäure wird es entsprechend der Gleichung:

$$Mn_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3MnH_4(PO_4)_2$$

Orthophosphorsaures Manganoxydul, Orthophosphorsäure, Zweifachsaures orthophosphorsaures Manganoxydul

in einbasisches oder zweifachsaures orthophosphorsaures Manganoxydul verwandelt, welches in farblosen wasserhaltigen Prismen = $MnH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$ kristallisiert und bei der Behandlung mit Wasser Zersetzung erleidet, indem sich gemäss der Gleichung:

$$MnH_4(PO_4)_2 + H_2O = MnHPO_4 + \underbrace{H_3PO_4 + H_2O}_{\text{Wässerige Phosphorsäure}}$$

Zweifachsaures orthophosphorsaures Manganoxydul, Wasser, Einfachsaures orthophosphorsaures Manganoxydul

neben einer wässerigen Auflösung von

[1]) Siehe die Erkl. 1256 und 1257.
[2]) „ „ „ 1258—1260.

Phosphorsäure das einfachsaure oder zweibasische orthophosphorsaure Mangan bildet, welches in feinen, hellroten, wasserhaltigen Prismem kristallisiert von der Formel: $MnHPO_4 + 3H_2O$.

---

b). Ueber die Manganoxydsalze.

Frage 263. Was ist über die wichtigeren Manganoxydsalze anzuführen?

Antwort. Eingehender untersucht sind von den Manganoxyd- oder Manganidsalzen nur

a). das schwefelsaure Manganoxyd . . = $Mn_2(SO_4)_3$,

b). das orthophosphorsaure Manganoxyd = $Mn_2(PO_4)_2$.

1). Das **schwefelsaure Manganoxyd** oder Manganidsulfat = $Mn_2(SO_4)_3$ wird durch Erwärmen von Manganidhydrat mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Manganhydroxyd}}{Mn_2(OH)_6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd}}{Mn_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

oder aus sog. hydratischem Mangansuperoxyd = $MnO_2 + H_2O$ durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 140° dargestellt. Im letzteren Falle entspricht seine Bildung der Gleichung:

$$\underbrace{4(MnO_2 + H_2O)}_{\text{Sog. hydratisches Mangansuperoxyd}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{6H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd}}{2Mn_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{10H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Aus den so gewonnenen grüngefärbten Lösungen scheidet sich beim Erkalten das Manganoxydsulfat ab, welches nach dem Trocknen (am besten auf Thon in einem Exsikkator) ein dunkelgrünes Pulver darstellt. Dasselbe ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst[1]) an feuchter Luft zu einer violetten Flüssigkeit, aus der sich allmählich braunes, wasserhaltiges Mangan-

Erkl. 1261. Bei der Behandlung des schwefelsauren Manganoxyds mit Wasser wird ersteres sofort total unter Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat ($Mn_2O_3 + H_2O$) zersetzt.

Erkl. 1262. Der Mangankaliumalaun = $Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$ bildet dunkelviolettgefärbte Oktaeder und der Manganammoniumalaun = $Mn_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ kristallisiert in dunkelroten Oktaedern. Beide Manganalaune erleiden schon beim Auflösen in Wasser Zersetzung, indem dieselben zunächst in ihre Bestandteile zerfallen, von denen sich das Manganisulfat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Manganoxyd}}{Mn_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underbrace{Mn_2O_3 + H_2O}_{\text{Wasserhaltiges Manganoxyd}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4}$$

weiter in wasserhaltiges unlösliches Manganoxyd und Schwefelsäure umsetzt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1261.

oxyd niederschlägt, das sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O = \underbrace{Mn_2O_3 + H_2O}_{\text{Wasserhaltiges Manganoxyd}} + 3H_2SO_4$$

Schwefelsaures Manganoxyd — Wasser — Wasserhaltiges Manganoxyd — Schwefelsäure

Das getrocknete Pulver erleidet beim Erhitzen (gegen 160°) totale Zersetzung, indem sich gemäss der Gleichung:

$$2Mn_2(SO_4)_3 = 4MnSO_4 + 2SO_3 + O_2$$

Schwefelsaures Manganoxyd — Schwefelsaures Manganoxydul — Schwefeltrioxyd — Sauerstoff

unter Entwickelung von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff das beständige Mangansulfat bildet.

Charakteristisch für das Manganidsulfat ist die Eigenschaft, sich beim Vermischen seiner konzentrierten Lösungen in Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kalium oder -Natrium bei einer genügenden Konzentration in Form von tiefviolett gefärbten Manganidalaunen [1]) von der Formel: $Mn_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ bezw. $Mn_2Na_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ abzuscheiden, die den wahren Alaunen (Aluminiumalkalisulfaten) völlig entsprechen [2]).

2). Das **neutrale orthophosphorsaure Manganoxyd** oder Manganidorthophosphat $= Mn_2(PO_4)_2$ lässt sich folgendermassen gewinnen: Man erhitzt Manganoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure solange, bis diese zu entweichen anfängt. Der so erhaltene, in der Wärme blaue, beim Erkalten purpurfarbene Rückstand enthält neben unveränderter Phosphorsäure das neutrale orthophosphorsaure Manganoxydsalz, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

$$Mn_2O_3 + 2H_3PO_4 = Mn_2(PO_4)_2 + 3H_2O$$

Manganoxyd — Orthophosphorsäure — Orthophosphorsaures Manganoxyd — Wasser

erfolgt. Bei der Behandlung mit Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1262.
[2]) „ „ 1263.

Erkl. 1263. Manganchlorid oder Manganisesquichlorid $= Mn_2Cl_6$ ist in fester Form nicht bekannt; ob sich dasselbe beim Auflösen von Manganoxyd in kalter Salzsäure bildet, wie es der Gleichung:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = Mn_2Cl_6 + 3H_2O$$

Mangansesquioxyd — Chlorwasserstoffsäure — Mangansesquichlorid — Wasser

entsprechen würde, ist nicht sicher nachgewiesen. Dagegen ist das Mangansesquifluorid $= Mn_2Fl_6$ durch Verdampfen einer Auflösung von Manganoxydhydrat in Flusssäure erhalten worden:

$$Mn_2O_2(OH)_2 + 6HFl = Mn_2Fl_6 + 4H_2O$$

Manganoxydhydrat — Fluorwasserstoffsäure — Mangansesquifluorid — Wasser

Erkl. 1264. Die Manganoxyd- oder Manganidsalze, welche sich von dem Mangansesquioxyd $= Mn_2O_3$ ableiten, entsprechen denen des Aluminiums, Eisens und Chroms, sind letzteren sehr ähnlich und mit denselben isomorph. Für sie ist ihre grosse Unbeständigkeit charakteristisch, infolge deren sie äusserst leicht zu Manganoxydulsalzen reduziert werden.

löst sich dasselbe mit violettroter Farbe, und aus der infolge der gleichfalls gelösten Orthophosphorsäure sauer reagierenden Flüssigkeit scheidet sich — nach voraufgegangener Neutralisation — das wasserhaltige Manganidorthophosphat = $Mn_2(PO_4)_2 + 2H_2O$ als amethystrotes Pulver aus, welches in reinem Wasser nur unter Zersetzung, in Phosphorsäure dagegen unzersetzt löslich ist.

Wichtigkeit besitzt dieses Salz insofern, als es sich beim qualitativen Nachweise des Mangans mittelst der sogen. Phosphorsalzperle bildet und die amethystrote Färbung der letzteren, welche durch das entstandene Manganidorthophosphat bedingt wird, sicher und schnell die Gegenwart von Mangan erkennen lässt[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1264 und 1265.

Erkl. 1265. Als Salze des Mangandioxyds bezeichnet man eine Reihe von Verbindungen, die wegen ihrer grossen Unbeständigkeit nur wenig untersucht sind. Dahin gehören besonders Mangantetra- oder -superchlorid = $MnCl_4$. Dasselbe soll bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein in der Kälte als tiefbraune Lösung entstehen, konnte jedoch nicht isoliert werden, da es äusserst leicht in Manganchlorür unter Chlorverlust übergeht:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

Mangantetrachlorid, Manganchlorür, Chlor

c). Mangansäuresalze.

Frage 264. Was ist über die wichtigeren Mangansäuresalze anzuführen?

Antwort. Von den Mangansäuresalzen, welche einerseits der hypothetischen Mangansäure (H_2MnO_4), andererseits der Uebermangansäure ($HMnO_4$) entsprechen, besitzen die folgenden hervorragende theoretische und praktische Bedeutung:

a). Mangansaures Kalium = K_2MnO_4,

b). Uebermangansaures Kalium . . . . . = $KMnO_4$.

1). Das **mangansaure Kalium** oder Kaliummanganat = K_2MnO_4 wird praktisch dargestellt[1]) durch Zusammenschmelzen von pulverisierten Braunstein entweder mit Aetzkali allein oder mit diesem unter gleichzeitigem Zusatz oxydierender Substanzen (chlorsaurem Kalium u. s. w.), wobei dessen Bildung im Sinne der nachstehenden Gleichungen erfolgt:

$$3MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_4 + Mn_2O_3 + H_2O$$

Mangandioxyd (Braunstein), Kaliumhydroxyd, Mangansaures Kalium, Manganoxyd, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1266.

Erkl. 1266. Bei der Darstellung des mangansauren Kaliums verfährt man zweckmässig folgendermassen: Ein Gemisch von 8 Gewichtsteilen fein pulverisiertem Braunstein und 7 Gewichtsteilen chlorsaurem Kalium wird mit einer stark konzentrierten wässerigen Lösung von 10 Teilen Kaliumhydrat zu einem Breie angerührt und dieser nach dem Trocknen in Thontiegeln einige Zeit lang bei schwacher Rotglut erhitzt.

Die so erhaltene schwarzgrüne Masse liefert nach dem Auflösen in wenig Wasser und nach dem Verdunstenlassen letzterer Lösung im Vakuum das wasserfreie Kaliummanganat = K_2MnO_4.

Erkl. 1267. Das mangansaure Kalium oder Kaliummanganat = K_2MnO_4 ist mit dem schwefelsauren Kalium (K_2SO_4) und chromsauren Kalium (K_2CrO_4) isomorph.

Erkl. 1268. Wegen des überaus leichten Farbenwechsels, den wässerige Kaliummanganatlösungen an der Luft erleiden, indem sich das grüngefärbte Manganat in rotes Permanganat verwandelt, ist das mangansaure Kalium als sog. „mineralogisches Chamaeleon“ bezeichnet worden. Es ist aber zu beachten, dass dieser Farbenumschlag bei Gegenwart freier Alkalien nicht eintritt.

Erkl. 1269. Mangansaures Natrium oder Natriummanganat = Na_2MnO_4 wird durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile Mangansuperoxyd und Natriumnitrat bis zur hohen Rotglut gewonnen. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{2NaNO_3} = \underset{\text{Mangansaures Natrium}}{Na_2MnO_4} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2NO_2}$$

Es kristallisiert aus der konzentrierten wässerigen Auflösung der Schmelze in hellgrünen, monoklinen Prismen von der Zusammensetzung $Na_2MnO_4 + 10H_2O$. Dasselbe ist mit dem kristallisierten Glaubersalz isomorph ($Na_2SO_4 + 10H_2O$).

Durch Zusammenschmelzen von Manganoxyden mit salpetersaurem Baryum ist auch das Baryummanganat ($BaMnO_4$) erhalten worden.

Erkl. 1270. Die mangansauren Salze sind ferner von grosser Wichtigkeit, weil sie bei einem continuierlichen Verfahren zur Sauerstoffbereitung eine wesentliche Rolle spielen. Demselben liegt folgendes Prinzip zu Grunde: Braunstein oder andere Manganoxyde werden mit einer gleichen Gewichtsmenge Aetznatrons unter Luftzutritt erhitzt, wobei sich gemäss der Gleichung:

a). $$\underset{\text{Manganoxyd}}{2MnO_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{4NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{O_2} = \underset{\text{Mangansaures Natrium}}{2Na_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Mangandioxyd (Braunstein)}}{3MnO_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Chlorsaures Kalium}}{KClO_3} = \underset{\text{Mangansaures Kalium}}{3K_2MnO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Die nach diesen beiden Verfahren gewonnene schwarzgrüngefärbte Masse löst sich in ein wenig Wasser mit intensiv dunkelgrüner Farbe, und aus dieser Lösung kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum das obige Salz (K_2MnO_4) in dunkelgrünen metallglänzenden, rhombischen Prismen.

Dasselbe [1]) löst sich in wenig Wasser mit grüner Farbe, in vielem Wasser nur bei Gegenwart freier Alkalien ohne Zersetzung auf. Von vielem Wasser wird es vollständig zersetzt, indem die anfänglich grüne Lösung dunkelrote Farbe [2]) annimmt (herrührend von entstandenem übermangansaurem Kalium) und gleichzeitig braunes Mangandioxydhydrat sich abscheidet. Diese Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Mangansaures Kalium}}{3K_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Uebermangansaures Kalium}}{2KMnO_4} + \underset{\text{Mangandioxydhydrat}}{(MnO_2 + H_2O)} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4KOH}$$

Die gleiche Umsetzung — jedoch weit schneller — wird durch Zusatz freier Säuren, z. B. Salpetersäure, zu der grünen Manganatlösung hervorgerufen, wobei sich die folgende Reaktion vollzieht:

$$\underset{\text{Mangansaures Kalium}}{3K_2MnO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Uebermangansaures Kalium}}{2KMnO_4} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{4KNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Das mangansaure Kalium besitzt grosse Wichtigkeit, weil es bei der Darstellung von übermangansaurem Kalium eine grosse Rolle spielt [3]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1267.
[2]) Siehe Erkl. 1268.
[3]) „ die Erkl. 1269 und 1270.

mangansaures Natrium (Na_2MnO_4) bildet. Letzteres verwandelt sich nun beim Ueberleiten von erhitztem Wasserdampf in umgekehrtem Sinne entsprechend der Gleichung:

b). $2Na_2MnO_4 + 2H_2O = Mn_2O_3 + O_3 + 4NaOH$
(Mangansaures Natrium, Wasser (Dampf), Manganoxyd, Sauerstoff, Natriumhydroxyd)

unter Freiwerden von Sauerstoff in ein Gemenge von Manganoxyd und Aetznatron. Letztere beiden liefern jedoch beim Glühen im Luftstrome wieder mangansaures Salz, dessen Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

c). $Mn_2O_3 + 4NaOH + O_3 = 2Na_2MnO_4 + 2H_2O$
(Manganoxyd, Natriumhydroxyd, Sauerstoff, Mangansaures Natrium, Wasser)

Aus dem so erhaltenen Natriummanganat lässt sich von neuem nach b) mittelst Wasserdampf Sauerstoff gewinnen, indem so fortgesetzt Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Abgabe von reinem Sauerstoff stattfindet, ohne dass neues Material (Manganoxyd und Natron) erforderlich ist.

Erkl. 1271. Für das übermangansaure Kalium existieren noch die folgenden Bezeichnungen: Kaliumpermanganat und Kaliumhypermanganat, welchen die lateinischen Namen: Kalium hypermanganicum, — permanganicum und — supermanganicum entsprechen. Von den Franzosen wird es Permanganate de potasse, von den Engländern Permanganate of potash genannt.

Erkl. 1272. Im Grossen wird das Kaliumpermanganat aus dem zunächst bereiteten Manganat in der Weise erhalten, dass man letzteres mit soviel Wasser kocht, bis sich gerade alles — ausser dem nebenher entstandenen unlöslichen Mangansuperoxyd — gelöst hat. Die klare Flüssigkeit wird durch Asbest filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft.

Da beim Auflösen der Schmelze, welche aus Kaliummanganat (K_2MnO_4) besteht, entsprechend der Gleichung:

$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
(Mangansaures Kalium, Wasser, Uebermangansaures Kalium, Mangansuperoxyd, Kaliumhydroxyd)

2). Das **übermangansaure Kalium**[1]) oder Kaliumpermanganat = $KMnO_4$ bildet[2]) sich erstens bei der Behandlung von mangansaurem Kalium mit viel Wasser entsprechend der Gleichung:

$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
(Mangansaures Kalium, Wasser, Uebermangansaures Kalium, Mangandioxyd, Kaliumhydroxyd)

zweitens beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch die wässerige Lösung des Kaliummanganats, bis die grüne Färbung in eine rein rote übergegangen ist, im Sinne der Gleichung:

$3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + 2K_2CO_3 + MnO_2$
(Mangansaures Kalium, Kohlendioxyd, Uebermangansaures Kalium, Kohlensaures Kalium, Mangansuperoxyd)

Beim Eindampfen der so gewonnenen Lösungen kristallisiert dasselbe in grossen, schwarzgrünen, metallisch glänzenden, im durchfallenden Lichte purpurroten, rhombischen Prismen vom spezifischen Gewichte 2,7. In Wasser ist dasselbe ziemlich leicht und zwar mit der charakteristisch purpurroten Farbe löslich. Beim Erhitzen (gegen 240°) zersetzt sich dasselbe unter Abgabe von Sauerstoff in ein Gemisch von mangansaurem Kalium und Mangansuperoxyd gemäss der Gleichung:

$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$
(Uebermangansaures Kalium, Mangansaures Kalium, Mangansuperoxyd, Sauerstoff)

Von Säuren wird das Salz[3]) besonders in Lösung schnell zersetzt, indem die zunächst entstehende Uebermangansäure unter Sauerstoffabgabe in Mangandioxyd zerfällt; diese Reaktion nimmt bei Anwendung von Schwefelsäure folgenden Verlauf:

---

[1]) Siehe Erkl. 1271.
[2]) „ „ 1272.
[3]) „ „ 1273.

ein Drittel des Mangans als Superoxyd verloren geht, so wendet man auf *Staedlers* Vorschlag jetzt zur Ueberführung des Manganats in Permanganat vielfach Chlor an, d. h. man bewirkt die Bildung von Kaliumpermanganat entsprechend der Gleichung:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Mangansaures Kalium, Chlor, Uebermangansaures Kalium, Chlorkalium

Erkl. 1273. Ausser dem übermangansauren Kalium ist in ganz analoger Weise das Natriumpermanganat $= NaMnO_4 + 3H_2O$ dargestellt worden. Die übrigen Permanganate der Erd- und Schwermetalle sind gleichfalls bekannt, aber ohne jede Bedeutung.

Erkl. 1274. Auf der leichten Ueberführbarkeit der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze vermittelst Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung beruht die Anwendung von Kaliumpermanganatlösungen in der Titrieranalyse zur Bestimmung der Eisenoxydulsalze.

Erkl. 1275. Ueber die Darstellung von Sauerstoff mittelst Kaliumpermanganat vergl. Bd. I Antw. auf Frage 38.

Erkl. 1276. Als Desinfektionsmittel verwendet man meistens das billigere Natriumpermanganat (Na_2MnO_4), dessen Lösung im Handel unter dem Namen Condys Liquid, d. h. Condysche Flüssigkeit, vorkommt. Als Kühnes Desinficiens wird ferner ein Gemisch von obigem Natriumsalz und schwefelsaurem Eisenoxyd auf den Markt gebracht. Aeusserst verdünnte Lösungen von Kaliumpermanganat dienen auch als Mundwasser.

Erkl. 1277. Wegen seiner zu stark oxydierenden Wirkungen findet das Kaliumpermanganat in der Bleicherei nur beschränkte Anwendung; vielfach wird es zum Vorbeizen von Holz benutzt.

$$4KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$$

Uebermangansaures Kalium, Schwefelsäure, Schwefelsaures Kalium, Mangansuperoxyd, Wasser, Sauerstoff

Dasselbe vermag ferner äusserst leicht in seinen Lösungen oxidierbare Substanzen zu oxydieren, wobei es zu Mangandioxyd reduziert wird oder, falls freie Säuren zugegen sind, sich in Manganosalz verwandelt. In Berührung mit gewissen organischen Substanzen (Papier u. s. w.) zersetzt es sich in seinen Lösungen rasch unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd, während der nach der Gleichung:

$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2$$

Uebermangansaures Kalium, Wasser, Mangansuperoxyd, Kaliumhydroxyd, Sauerstoff

frei gewordene Sauerstoff die organische Substanz oxydiert. Von grosser Wichtigkeit ist das überaus energische Oxydationsvermögen der Kaliumpermanganatlösungen in Gegenwart freier Säuren, z. B. Schwefelsäure, indem dadurch gewisse Salze, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, leicht in höhere Oxydationsstufen (im vorliegenden Falle: Eisenoxydsulfat) übergeführt werden können[2]), indem folgende Umsetzung stattfindet:

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Uebermangansaures Kalium, Schwefelsäure, Schwefelsaures Eisenoxydul, Schwefelsaures Manganoxydul, Schwefelsaures Eisenoxyd, Schwefelsaures Kalium, Wasser

Die vielseitige Anwendung, welche das übermangansaure Kalium erleidet und die auf dem überaus energischen Oxydationsvermögen desselben beruht, erstreckt sich hauptsächlich

1). auf die Darstellung von Sauerstoff[1]),

[1]) Siehe Erkl. 1274.
[2]) „ „ 1275.

2). auf die Bereitung von Desinfektionsmitteln [1]),

3). auf gewisse Zweige der Bleicherei und Färberei [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1276.
[2]) „ „ 1277.

II. Ueber das Eisen.

Symbol = Fe. Atomgewicht = 56. Vierwertig.

1). Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Eisens im allgemeinen.

Frage 265. Was ist hinsichtlich der Einteilung des metallischen Eisens zu bemerken?

Antwort. Das metallische Eisen [1]) zerfällt entsprechend seiner Zusammensetzung bezw. Darstellungsweise in zwei grosse Gruppen:

1). chemisch reines Eisen,

2). sogen. Werkeisen, von welchem nach der Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs weiter die folgenden drei Hauptsorten unterschieden werden:

a). Roheisen mit höchstem Kohlenstoffgehalt,

b). Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt,

c). Schmiedeeisen mit geringstem Kohlenstoffgehalt.

[1]) Siehe Erkl. 1278.

Erkl. 1278. Unzweifelhaft ist das Eisen von allen Metallen das wichtigste und wertvollste; seine Anwendung erstreckt sich nicht nur auf alle Zweige der Technik, sondern auch auf die meisten Bedürfnisse des täglichen Lebens.

Den alten Kulturvölkern ist das Eisen bereits bekannt gewesen; da die Gewinnung desselben jedoch sehr schwierig war, so wurde im Altertum, selbst noch bei den Griechen, Bronze, jene Kupferzinnlegierung, als Material für die Fabrikation von Gerätschaften und Waffen benutzt. Erst nachdem die Abscheidung des Eisens aus seinen Erzen leicht bewerkstelligt werden konnte, trat an Stelle der Bronzezeit die Eisenzeit.

a). Ueber das chemisch reine Eisen.

Frage 266. Wie wird chemisch reines Eisen gewonnen und durch welche Eigenschaften ist dasselbe charakterisiert?

Antwort. Absolut chemisch reines Eisen [1]) lässt sich nur erhalten:

1). durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei es sich im Sinne der Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2} = \underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

2). durch Glühen von oxalsaurem Eisen gleichfalls in einem Wasserstoffstrom entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe die Erkl. 1279 und 1280.

Erkl. 1279. Das Eisen ist das verbreitetste aller Elemente. In gediegenem, metallischem Zustande findet es sich — zwar seltener — in den sog. Meteoriten als Meteoreisen, ferner ganz vereinzelt auf Gängen und Lagern einiger Gebirge. Weit wichtiger ist das Vorkommen der Eisenverbindungen in der Natur. Vor allem besitzen das Eisenoxyd, das kohlensaure Eisenoxydul und das Schwefeleisen hohe Bedeutung, da sie das Hauptmaterial für die technische Gewinnung des Eisens ausmachen.

In geringeren Mengen enthalten fast alle

Mineralien Eisen; dasselbe findet sich ferner im Meerwasser, in sehr vielen Quellwassern, in jeder Ackererde und den darauf wachsenden Pflanzen, sowie im tierischen Organismus, besonders im Blut.

Erkl 1280. Von hervorragender Wichtigkeit ist die Thatsache, dass chemisch reines Eisen für technische Zwecke nicht verwertbar, weil es zu schwer schmelzbar, zu weich und nicht zähe genug ist, dass das Eisen jedoch durch gewisse Beimengungen, vor allem Kohlenstoff, für die vielseitige technische Anwendung erst brauchbar wird.

Erkl. 1281. Das auf elektrolytischem Wege aus den wässerigen Lösungen der Eisensalze abgeschiedene metallische Eisen ist stets wasserstoffhaltig.

Erkl. 1282. Beim Rosten des Eisens findet zugleich ein interessanter physikalischer Prozess statt. Das durch den Einfluss des in der Atmosphäre enthaltenden Sauerstoffs und Wassers entstandene Hydroxyd bildet mit dem unverändert gebliebenen metallischen Eisen ein Voltasches Plattenpaar (vgl. *Klimpert*, Lehrbuch der Physik), und zwar liefert das Eisen den elektropositiven, das Eisenhydroxyd den elektronegativen Bestandteil, von denen ersterer sich mit dem Sauerstoff verbindet, infolgedessen die Oxydation eine fortgesetzte ist.

Erkl. 1283. Das metallische Eisen verwandelt sich beim Glühen an der Luft zunächst in Oxyduloxyd $= Fe_3O_4$ gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisen}}{3Fe} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O_2} = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe_3O_4}$$

Letzteres geht erst bei höherer Temperatur unter Sauerstoffaufnahme entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{4Fe_3O_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{6Fe_2O_3}$$

in Eisenoxyd (Fe_2O_3) über.

Erkl. 1284. Ueber eine Methode zur Gewinnung von Wasserstoff durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen vgl. Experiment 35, Bd. I.

Erkl. 1285. Gegen Salpetersäure zeigt das metallische Eisen ein eigentümliches Verhalten. Dasselbe wird von der verdünnten Säure zwar gelöst, aber ohne dass eine Wasserstoffentwickelung, wie sie bei Anwendung anderer verdünnten Säuren stattfindet, eintritt.

Diese Reaktion nimmt einen komplizierteren Verlauf, welcher der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Eisen}}{4Fe} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Eisenoxydul}}{4Fe(NO_3)_2} + \underset{\text{Salpetersaures Ammonium}}{NH_4NO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

$$\underset{\text{Oxalsaures Eisen}}{Fe(C_2O_4)} = \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2CO_2}$$

Das chemisch reine Eisen[1]) bildet ein feines schwarzes Pulver, welches, wenn die Reduktion unter Rotglut stattfand, an der Luft Sauerstoff aufnimmt und zu Eisenoxyd unter Erglühen verbrennt, während das stark geglühte Pulver nicht selbstentzündlich (pyrophorisch) ist. In kompakter Form (durch Erhitzen bis zum Schmelzen gewonnen) ist dasselbe fast silberweiss, sehr politurfähig und äusserst geschmeidig. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7,78. An trockener Luft verändert es sich nur langsam, in feuchter Atmosphäre überzieht es sich rasch mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat, welche das sog. Rosten[2]) bedingt:

$$\underset{\text{Eisen}}{4Fe} + \underbrace{\underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}}_{\text{aus Luft}} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat (Rost)}}{2Fe_2(OH)_6}$$

An der Luft geglüht[3]) bedeckt es sich mit einer leicht ablösbaren Schicht von Eisenoxyduloxyd, sogen. Hammerschlag, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

$$\underset{\text{Eisen}}{3Fe_2} + \underset{\text{Sauerstoff (Luft)}}{4O_2} = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag)}}{2Fe_3O_4}$$

Bei Rotglut erweicht es, ist bei beginnender Weissglut zusammenschweissbar, wird bei weiterer Temperaturerhöhung zunächst spröde und schmilzt erst bei heftigstem Gebläsefeuer oder in der Knallgasflamme (bei 1800°), also leichter als Mangan. In reinem Sauerstoff brennt es, einmal zur Entzündung gebracht, weiter, wobei soviel Wärme entwickelt wird, dass ein Teil des Metalls (als solches) verdampft und Flammenbildung hervorgerufen wird. Von reinem Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, indem es erst bei starker Rotglut den Wasserdampf zu zersetzen vermag, wobei es gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1281.
[2]) „ „ 1282.
[3]) „ „ 1283.

entspricht, die man in zwei Phasen zerlegen kann, d. h. zunächst wirken 8 Molekule Salpetersäure auf 4 Atome Eisen unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxydul im Sinne der Gleichung:

$$4Fe + 8HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + 4H_2$$

Eisen Salpetersäure Salpetersaures Eisenoxydul Wasserstoff

Der Wasserstoff reduziert nun weiter ein Molekul Salpetersäure nach der Gleichung:

$$HNO_3 + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O$$

Salpetersäure Wasserstoff Ammoniak Wasser

zu Ammoniak und Wasser, und von diesen wird ersteres schliesslich von der überschüssigen Säure als salpetersaures Ammon gebunden:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Ammoniak Salpetersäure Salpetersaures Ammonium

Von konzentrierter Salpetersäure wird das Eisen unter Entwickelung von Stickstoffdioxyd (NO) gelöst:

$$3Fe + 8HNO_3 = 3Fe(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Eisen Salpetersäure Salpetersaures Eisenoxydul Wasser Stickstoffdioxyd

Dabei ist noch zu erwähnen, dass das metallische Eisen durch Eintauchen in höchst konzentrierte Salpetersäure und sofortiges Abwaschen der letzteren wahrscheinlich infolge einer oberflächlichen Oxydation derartig verändert wird, dass es in Säuren unlöslich ist. Diesen sog. passiven Zustand verliert das Eisen aber bereits bei der kleinsten Reibung.

Erkl. 1286. Das durch Wasserstoff auf dem Wege der Reduktion erhaltene metallische Eisen findet unter der Bezeichnung: „Ferrum reductum" vielfach Anwendung in der Medizin, da dasselbe infolge seiner äusserst feinen Verteilung vom Organismus leicht aufgenommen wird. Von demselben ist das früher offizinelle Eisenpräparat, welches durch Abfeilen besserer Eisensorten erhalten wurde und als Limatura ferri oder Ferrum praeparatum in den Apotheken vorrätig war, fast vollständig verdrängt.

$$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2$$

Eisen Wasser(dampf) Eisenoxyd Wasserstoff

unter Freiwerden von Wasserstoff [1]) in Oxyd übergeführt wird. Von verdünnten Säuren (ausser Salpetersäure [2]) wird es unter Wasserstoffentwickelung in die meist löslichen Salze der angewandten Säuren verwandelt.

Ausserdem besitzt das metallische Eisen die Eigenschaft, aus den Lösungen einer grossen Zahl Salze die letzteren zu Grunde liegenden Metalle abzuscheiden. Werden z. B. Eisenstücke in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer gebracht, so wird letzteres entsprechend der Gleichung:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

Schwefelsaures Kupfer Eisen Schwefelsaures Eisenoxydul Kupfer

zerlegt, indem das Kupfer durch Eisen unter Bildung von schwefelsaurem Eisen verdrängt wird, während ersteres sich in metallischem Zustande abscheidet (zunächst als Ueberzug auf dem Eisen, dann als sog. schwammiges Kupfer).

Das chemisch reine Eisen [3]) findet, ausser in der Medizin und zur Darstellung bestimmter Eisensalzlösungen von absolutester Reinheit (für massanalytische Zwecke hauptsächlich), keine praktische Verwendung,

[1]) Siehe Erkl. 1284.
[2]) „ „ 1285.
[3]) „ „ 1286.

b). Ueber das sog. Werkeisen.

Frage 267. Was ist im allgemeinen über das sog. Werkeisen anzuführen?

Erkl. 1287. Wie bereits in Erkl. 1280 erwähnt, erlangt das Eisen durch bestimmte Beimengungen jene Eigenschaften, welche seine Anwendung als Gusseisen, Stahl bezw. Schmiedeeisen bedingen. Diese drei Arten des Eisens enthalten sämtlich Kohlenstoff, ausserdem geringe Mengen Mangan, ferner Silicium, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Nickel und andere Metalle.

Antwort. Das sog. Werkeisen [1]), unter welchem man alle diejenigen Sorten Eisen zusammenfasst, welche in gewaltigen Mengen aus den Eisenerzen dargestellt werden, enthält stets fremde Beimengungen, indem gerade durch letztere erst das Metall technisch schätzbare

[1]) Siehe Erkl. 1287.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden Gebrauch** zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das **Werk** enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das **Werk** ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



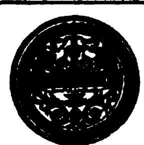
1036. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 967. — Seite 401—416.
Mit 5 Figuren.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
JAN 26 1892





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 967. — Seite 401—416. Mit 5 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen Kapiteln** angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende **Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Zuweilen wird absichtlich der Gehalt an bestimmten Metallen vergrössert durch Zusatz der letzteren, z. B. von Mangan zu dem geschmolzenen Eisen, weil die so entstehenden Legierungen, im vorliegenden Falle das Ferromangan, meist grössere Dichte und Festigkeit besitzen.

Eigenschaften erhält. Nach der Menge des in demselben enthaltenen Kohlenstoffs werden drei Hauptsorten unterschieden:

a). Roheisen (Kohlenstoffgehalt: 3—6 %),
b). Stahl „ 0,9—2 „),
c). Schmiedeeisen „ 0,1—0,6 „).

Frage 268. Wie werden das Roheisen, der Stahl und das Schmiedeeisen gewonnen und durch welche Eigenschaften sind dieselben ausgezeichnet?

Erkl. 1288. Unter Erzen versteht man Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff oder Schwefel, ferner gewisse (unlösliche) Salze derselben, die sämtlich soviel Metall enthalten, dass die Abscheidung des letzteren sich auch praktisch lohnt.

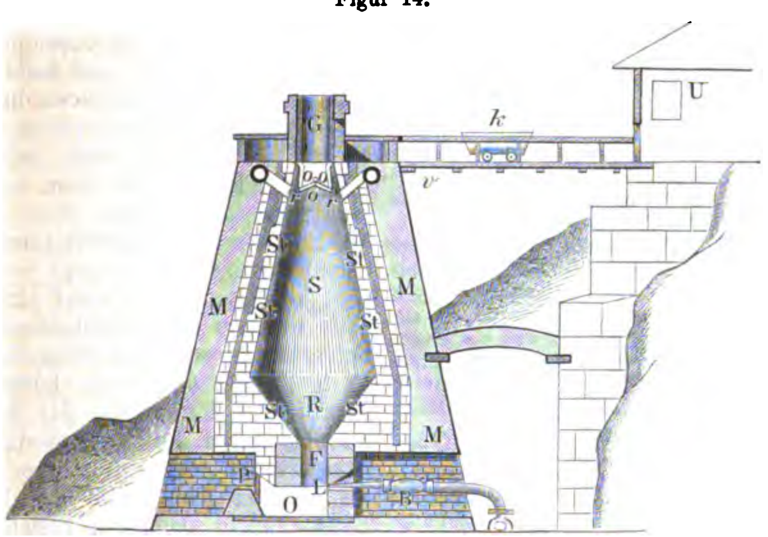
Antwort. Die Gewinnung:

a). des **Roheisens** aus den Erzen [1]) wird durch den sog. Hochofenprozess bewerkstelligt. Letzterer bezweckt im allgemeinen:

1). Reduktion des Eisenoxyds,

2). Beseitigung der Beimengungen als sog. Schlacken.

Figur 14.



Die wichtigsten Eisenerze sind die nachstehenden:

1). **Magneteisenstein** = Fe_3O_4, welcher sich vorwiegend auf der skandinavischen Halbinsel findet und wegen seines hohen Eisengehaltes (ca. 72 %) das geschätzteste Erz bildet,

2). **Eisenglanz** = Fe_2O_3, hauptsächlich auf Elba und in Schweden vorkommend,

3). **Roteisenstein** = Fe_2O_3, welcher das wichtigste Eisenerz des Harzes, der Provinz Sachsen etc. bildet,

Die Hochofen, deren Konstruktion aus der vorstehenden Fig. 14 ersichtlich und durch die Erkl. 1289 erläutert ist, werden durch die obere Oeffnung (Gicht) G mit abwechselnden Schichten von Kohle, den betreffenden (zerkleinerten) Eisenerzen und kiesel- bezw. kalkhaltigen Zuschlägen gefüllt oder, wie der technische

[1]) Siehe Erkl. 1288.

4). **Spateisenstein** = $FeCO_3$, der in Tirol und in Schottland hauptsächlich vorkommt, im letzteren Lande ausserdem als sog. Blackband angetroffen wird, d. h. in abwechselnden Lagen von kohlensaurem Eisenoxydul und einer schieferigen Kohlenart, die sich direkt zum Beschicken der Hochöfen eignen.

Ausserdem verdienen Erwähnung der Brauneisenstein = $H_6Fe_4O_9$ nebst seiner thonigen Varietät (sog. Gelbeisenstein), ferner das Bohnerz und der Raseneisenstein.

Erkl. 1289. Bevor die Erze in den Hochofen gelangen, müssen dieselben erst zerkleinert und von gewissen erdigen Beimengungen, der Gangart, grösstenteils befreit werden, welcher Prozess als Aufbereitung bezeichnet wird. Hierauf werden dieselben geröstet, wodurch feste Erze gelockert und verschiedene flüchtige Beimengungen (Wasser, Kohlensäure, Schwefel u. s. w.) verjagt werden. Wichtig ist es ferner, eine Erzmasse von mittlerem Durchschnittsgehalt an Erz, was durch Mischen ärmerer und reicherer Erze ermöglicht wird, und von solcher Zusammensetzung zu erhalten, dass die Schlackenbildung möglichst leicht erfolgen kann, zu welchem Zwecke hauptsächlich aus Kalk oder Sand bestehende Zuschläge hinzugesetzt werden („Gattieren" der Erze).

Die Hochöfen, welche nach der Menge der auf einmal zu verarbeitenden Erzmasse verschiedene Höhe (10—30 m) besitzen, haben im allgemeinen die Form von zwei abgestumpften, mit der Basis aufeinander gestellten, hohlen Kegeln. Von der oberen Oeffnung, der „Gicht" (G), erweitert sich der innere Raum nach unten allmählich (Schacht S), um sich zu der sogen. Rast (R) wieder zu verengern, welche letztere in das cylindrische Gestell (F) ausläuft, das bis zum Herde (O) reicht und auf der Sohle des letzteren ruht. Die innere Ofenwand ist aus feuerfesten Steinen (St) erbaut und von einem aus gewöhnlichem Mauerwerk bestehenden Mantel (M) umgeben. Der Herd ist nach vorn durch den sog. Wallstein und die bewegliche Schieberplatte (P) verschlossen. Durch verschiedene, in den Herd mündende Oeffnungen, sog. Düsen (L), wird vermittelst Gebläse (B) durch Maschinen Luft eingepresst und zwar werden als solche die aus den an der Gicht (G) befindlichen Röhren (*rr*) austretenden, bereits heissen „Gichtgase" verwandt. Die Beschickung des Ofens geschieht durch die Gicht, in welche die aus überdachten Räumen (U) auf Kippwagen (*k*) herbeigeschafften Mischungen („Chargen") geschüttet werden, wobei sich die Verschlussstücke (*o o*) unter dem Drucke der Erzmassen öffnen, von selbst aber wieder schliessen, sobald die Charge in den Ofenraum gefallen ist.

Die Beschickung wird von dem Herde aus entzündet und in dem Masse, wie sich das ausgeschmolzene Eisen auf dem Herde ansammelt, Erz durch die Gicht nachgefüllt, so dass ein ununterbrochener jahrelanger Betrieb möglich ist.

Ausdruck lautet, beschickt. Nachdem der Ofen gefüllt, wird die Beschickung vom Herde O aus entzündet, indem gleichzeitig, um die Verbrennung zu beschleunigen und die Temperatur auf die erforderliche Höhe zu bringen, von unten vermittelst eiserner Röhren bei B komprimierte Luft eingeblasen wird, welche heute meistens unter Verwendung der durch die Kanäle *r* austretenden Gichtgase bereits vorgewärmt ist.

Der Schmelzprozess selbst nimmt in den Hochöfen folgenden Verlauf:

Die Beschickung wird zunächst ausgetrocknet, d. h. von Wasser bezw. anderen flüchtigen Substanzen befreit und gleichzeitig vorgewärmt. In dem Masse, wie unten das fertig gebildete, flüssige Roheisen niedersinkt und sich auf der Sohle des Herdes sammelt, gelangt das trockene und vorgewärmte Material in die sog. Reduktionszone. In derselben wird das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reduziert und zwar hauptsächlich vermittelst der Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgase, die sich ihrerseits in der letzten Zone (Verbrennungszone) gebildet haben. Das durch diese beiden Gase reduzierte Eisen sinkt dann in die Kohlungszone und nimmt hier reichliche Mengen von Kohlenstoff (mechanisch und chemisch) auf und gelangt — die sog. Rast verlassend — darauf als Roheisen nach weiterer Kohlenstoffaufnahme in die Schmelzzone und wird schliesslich in der Verbrennungszone bei der höchsten Temperatur der Einwirkung der heissen atmosphärischen Luft ausgesetzt. Diese oxydiert den mechanisch oder chemisch gebundenen Kohlenstoff des Eisens zu Kohlendioxyd, während gleichzeitig die in der eingepressten Luft enthaltenen Wasserdämpfe zersetzt werden und der frei gewordene Wasserstoff sich mit Kohlenstoff zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen vereinigt, die zusammen mit dem Kohlenoxyd, wie oben bereits hervorgehoben, in der Reduktionszone zur (reduzierenden) Wirkung gelangen.

Diesem Reduktionsprozess parallel ver-

[1]) Siehe Erkl. 1289.

Die Konstruktion der Oefen ist selbstverständlich eine wechselnde, entspricht jedoch im Prinzip der obigen angegebenen. Die Oefen werden meistens an Abhängen erbaut, da hierdurch vermittelst einfacher Brücken die Gicht erreichbar ist.

Erkl. 1290. Hinsichtlich der allgemeinen Zusammensetzung der Schlacken sei erwähnt, dass dieselben hauptsächlich aus zwei Reihen von Silikaten des Calciums, Magnesiums und Mangans bestehen, stets aber von geringen Mengen Eisen durchsetzt sind.

Die kieselsauren Salze selbst entsprechen den Formeln:

$$m_2Si_3O_8 \text{ bezw. } m_2SiO_4,$$

worin m eins der zweiwertigen Elemente: Calcium, Magnesium oder Mangan bedeutet. In neuester Zeit werden die in gewaltigen Mengen erhaltenen Schlacken direckt als Baumaterial, namentlich auch für Strassenanlagen verbraucht, zum grossen Teil jedoch weiter auf Cement verarbeitet.

Erkl. 1291. Das bei nebenstehendem Hochofenprozess erhaltene Roh- oder Gusseisen wird je nach der Grösse der Oefen in bestimmten Zwischenräumen abgelassen und in Rinnen von prismatischem Querschnitte geleitet, welche in dem aus Sand bestehenden Boden angebracht sind. Hier lässt man es erstarren, die so gewonnenen Barren führen die Bezeichnung: Gänze. In einigen Betrieben wird das flüssige Produkt direkt zur Herstellung bestimmter Gussarbeiten verwandt.

Erkl. 1292. Das weisse Roheisen enthält den grössten Teil des Kohlenstoffs chemisch gebunden und bildet sich beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen. Es ist weiss von Farbe und durch grobkörnig-kristallinische Struktur ausgezeichnet. Mit bedeutender Härte vereinigt es grosse Brüchigkeit. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7,1. Es schmilzt relativ leicht, bereits gegen 1200°, jedoch nicht zu einer dünnflüssigen, sondern breiigen Masse, ist deshalb als Gussmaterial nicht verwendbar, weil es die Formen nicht hinreichend scharf wiedergibt. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich fast ohne jeden Rückstand auf, indem das Eisen in (lösliches) Chlorür ($FeCl_2$) übergeht, der Kohlenstoff durch den gleichzeitig frei werdenden Wasserstoff in gasförmige Produkte („Kohlenwasserstoffe") verwandelt wird, welche mit dem überschüssigen Wasserstoff entweichen und den charakteristischen Geruch des letzteren bedingen.

Da der in ihm chemisch gebundene Kohlenstoff leicht oxydiert und so beseitigt werden kann, so dient dasselbe hauptsächlich zur Fabrikation der kohlenstoffärmeren Eisenarten: Stahl und Schmiedeeisen.

Erkl. 1293. Dem grauen Roh- oder Gusseisen, welches sich beim langsamen Abkühlen

läuft die gleichfalls bedeutungsvolle Schlackenbildung [1]), welche die Beseitigung der in den angewandten Eisenerzen enthaltenen Beimengungen („Gangart") ermöglicht. Die Schlacken selbst bestehen aus geschmolzenen glasartigen Silikaten, welche durch gegenseitige Wirkung der meist kalk- oder siliciumdioxydhaltigen Gangart, der aus dem Brennmaterial gebildeten Asche und der Zuschläge entstehen. Letztere richten sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nach der Natur der Gangart; ist diese kieselsäurehaltig, so wird Kalkstein, ist dieselbe kalkhaltig, so wird Quarzgestein als Zuschlag verwandt. Derartige Zuschläge sind fast immer erforderlich, weil die ursprüngliche Gangart allein im allgemeinen nicht schmelzbar ist, durch die Verflüssigung der Schlacke aber die Vereinigung der reduzierten Metallteilchen ermöglicht wird. Diese [2]) sammeln sich an letzter Stelle auf der Sohle des Herdes und werden durch die darauf schwimmende Schlackenschicht vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft geschützt.

Das beim Hochofenbetrieb gewonnene Roheisen enthält Kohlenstoff (3—6 %), Silicium und in geringeren Mengen stets Schwefel, Phosphor, Aluminium und Stickstoff. Es ist schmelzbar, jedoch nicht schmied- und schweissbar, besitzt keinerlei Elasticität, sondern ist spröde. Der Kohlenstoff ist von dem Eisen teils chemisch, teils mechanisch (als Graphit) gebunden. Ob die eine oder andere Modifikation vorherrscht, hängt von der Zeit ab, welche dem geschmolzenen Roheisen zum Abkühlen gelassen wird, und darauf beruht ferner die Einteilung des Guss- oder Roheisens in die Unterabteilungen:

1). weisses Roheisen [3]),
2). graues „ [4]).

b). Der **Stahl**, welcher hinsichtlich seines Kohlenstoffgehalts (1—1½ %) in der Mitte zwischen Roheisen und Schmiedeeisen steht, wird nach drei Methoden dargestellt:

[1]) Siehe Erkl. 1290.
[2]) „ „ 1291.
[3]) „ „ 1292.
[4]) „ „ 1293.

bildet, ist der Kohlenstoff vorwiegend mechanisch beigemengt, da der grössere Teil des letzteren in kristallisierter Form (als Graphit) darin enthalten ist. Es besitzt eine dunklere, grauere Farbe als das weisse Roheisen, dem es an Härte, aber auch an Brüchigkeit nachsteht, schmilzt gegen 1500° und ist gut giessbar. Sein spezifisches Gewicht ist etwas niedriger (7,0) als das des weissen Gusseisens. Im Gegensatze zu letzterem giebt es beim Lösen in Salzsäure nur unbedeutende Mengen Kohlenwasserstoff, während ein schlammiger Bodensatz, bestehend aus in Säuren unlöslichem Graphit, zurückbleibt.

1). durch teilweise Entkohlung von Roheisen („Roh- oder Schmelzstahl“);

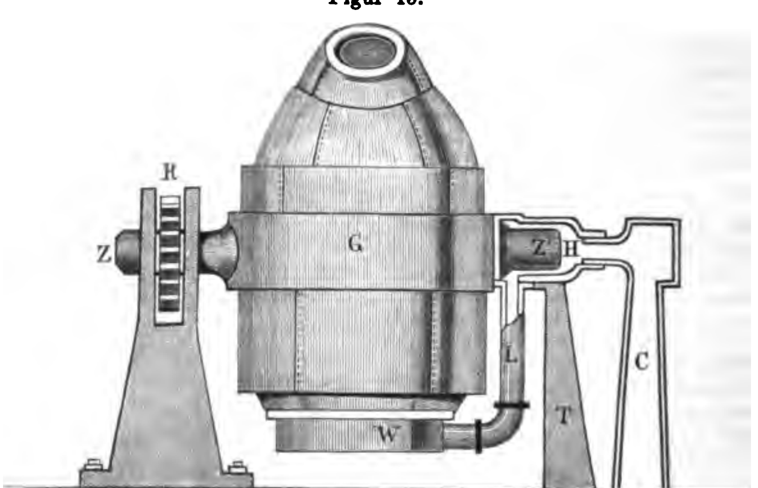
2). durch Kohlenstoffzufuhr zu Schmiedeeisen („Cement- oder Brennstahl“);

3). durch Vereinigung (Verschmelzen) von Roh- und Schmiedeeisen.

Die teilweise Entkohlung von Roheisen behufs Ueberführung in Stahl (Roh- oder Schmelzstahl) geschieht entweder durch das sog. Frischverfahren, durch die sog.



Figur 15.



Erkl. 1294. Der sogen. Bessemerprozess, welcher heute fast ausschliesslich zur technischen Gewinnung des Stahls dient, wird in birnenförmigen Gefässen G (vergl. Fig. 15) ausgeführt. Diese sog. Bessemerbirnen oder Converter bestehen aus einer feuerfesten Masse im Innern und sind aussen von untereinander vernieteten Eisenplatten umgeben. Sie sind an zwei horizontalen Zapfen (Z Z') aufgehangen und um diese mittelst des Zahnrades R drehbar, welches durch eine horizontale Zahnstange in Bewegung gesetzt wird. An dem Boden der Birnen befindet sich der sog. Windkasten W, von welchem feine Oeffnungen (Düsen) in das Innere der Birne führen. Die Gebläseluft strömt durch den Kanal C in den Raum H, welcher den Zapfen Z' umgibt, von hier durch die Röhre L in den Windkasten W. Der Zapfen Z' liegt innerhalb der Hülse (H), letztere ruht auf dem Träger (T) und ist mittelst einer gut schliessenden Stopfbüchse mit dem Seitenrohr des Kanals C luftdicht verbunden. (In der Zeichnung sind Kanal C, Hülse H, Zapfen Z' und ein Teil der Luftröhre L im Querschnitt gezeichnet, um den Weg anzudeuten, welchen die Luft in der Hülse H um den Zapfen Z' macht.)

Puddelmethode oder durch den Bessemerprozess, und die auf diesen Wegen erhaltenen Stahlsorten führen dementsprechend die Bezeichnungen: Frischstahl, Puddelstahl bezw. Bessemerstahl.

Da der Frisch- und Puddelstahl in gleicher Weise gewonnen werden wie das Schmiedeeisen mittelst des Frisch- und Puddelprozesses, indem bei ersteren die Entkohlung nur bis zu einer bestimmten Grenze getrieben wird, und letztere beiden Fabrikationsmethoden beim Schmiedeeisen ausführlich besprochen sind, so sei an dieser Stelle nur der Bessemerprozess erörtert. Derselbe wird in eiförmigen, ungefähr 3,5 m hohen, im Innern mit feuerfestem Thon ausgefütterten Birnen oder Convertern[1]) ausgeführt, welche die in vorstehender Fig. 15 angegebene Form haben.

[1]) Siehe Erkl. 1294.

Die Birnen werden in geneigter Lage[1]) mit dem in besonderen Oefen vorher geschmolzenen Roheisen gefüllt, dann, nachdem sie wieder in vertikale Lage gebracht sind, stark gepresste Luft vom Boden durch die geschmolzene Eisenmasse geblasen. Hierdurch werden die in letzterer enthaltenen Mengen Silicium und Mangan, sowie ein Teil des Eisens selbst unter bedeutender Temperaturerhöhung[2]) oxydiert zu Siliciumdioxyd, Mangan- bezw. Eisenoxydul, welche sich ihrerseits zu Mangano- bezw. Ferrosilikat [Schlacke[3])] vereinigen, indem gleichzeitig der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeht und dadurch leichter oxydierbar gemacht wird.

Nach beendigter Schlackenbildung wird das Gebläse abgestellt, gleichzeitig lässt man in die vorher geneigte Birne eine entsprechende Menge geschmolzenen Spiegeleisens („Rückkohlung") einfliessen, presst in die wieder aufgerichtete Birne noch einige Sekunden lang behufs gründlichen Mischens Luft ein und giesst dann den fertigen geschmolzenen Stahl zunächst in sogenannte, auf einer Drehscheibe befindliche Giesspfannen und aus diesen in die betreffenden Formen.

In dieser Ausführung war der Bessemerprozess nur für ein fast phosphorfreies Roheisen geeignet, da bei der hohen Temperatur der Phosphor zwar verbrennt, die Phosphorsäure gleichzeitig jedoch von dem Eisen wieder zu Phosphor reduziert wird. Es ist nun den beiden Engländern *Thomas* und *Gilchrist* (1880) durch eine an und für sich unbedeutende Modifikation gelungen, selbst stark phosphorhaltiges Eisen in phosphorfreien Stahl überzuführen. Dieser sog. basische Bessemerprozess[4]) beruht darauf, dass zur inneren Ausfütterung der Birnen ein aus Thon und Kieselsäure, Kalk, Magnesia oder gebranntem Dolomit bestehendes Material verwendet wird. Die genannten Basen wirken nun in der Weise, dass die durch Oxydation

[1]) Siehe Erkl. 1295.
[2]) „ „ 1296.
[3]) „ „ 1297.
[4]) „ „ 1298.

Erkl. 1295. Ein Neigen der Birnen beim Einfüllen (Chargieren) des flüssigen Eisens soll bezwecken, dass letzteres nicht in die Düsen (Oeffnungen zwischen Windkasten und dem Innern der Birnen) eindringt und diese verstopft. Nach dem Chargieren wird die stark gepresste Luft zugeführt und nun erst die Birne aufgerichtet. Die Pressung der Luft muss natürlich so stark sein, dass sie dem in die Düsen eindringenden Eisen hinreichenden Widerstand zu leisten und durch die ganze Masse des Eisens zu dringen vermag.

Die Bewegungen werden mittelst einer meist horizontal liegenden Zahnstange auf das Zahnrad R und von diesem auf die Birne übertragen.

Hinsichtlich der Grösse bezw. des Rauminhalts derartiger Birnen sei erwähnt, dass dieselben 5000—8000 Kilo Roheisen zu fassen vermögen.

Erkl. 1296. Die durch die eingeblasene Luft hervorgerufene Oxydation des Siliciums, Mangans und Eisens erzeugt eine solche Temperaturerhöhung, dass der Inhalt der Birne flüssig bleibt.

Erkl. 1297. Während der Dauer der Schlackenbildung entweicht infolge der gewaltigen Temperatur ein rot erleuchteter (nicht selbstleuchtender) Gasstrom, dem sich Funken verbrannten Eisens und weissglühende Schlackenteilchen beimischen. Sobald dieses Auswerfen von Metall bezw. Schlacke explosionsartig zu verlaufen anfängt, beginnt die eigentliche „Entkohlung", indem das reichlich gebildete Eisenoxyduloxyd den Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxyd verbrennt, was erst dann beendigt ist, wenn die Flamme an der Oeffnung erlischt.

Erkl. 1298. Der Thomasprozess wird gewöhnlich als basischer Bessemerprozess bezeichnet. Charakteristisch für denselben ist die Thatsache, dass derselbe kürzere Zeit erfordert als der eigentliche Bessemerprozess.

Erkl. 1299. Die bei dem basischen Bessemerprozess sich bildende Schlacke besteht nach *Hilgenstock* aus einem Gemenge von Calcium- bezw. Magnesiumphosphat, Calcium- bezw. Magnesiumorthosilikat und Kalk bezw. Magnesia entsprechend der Formel:

$$m_4P_2O_9 + m_2SiO_4 + 2mO$$

worin mit m die Elemente Kalk und Magnesium bezeichnet sind.

Fast stets enthält die Thomasschlacke aber auch metallisches Eisen und Manganoxydul,

sowie Spuren von bestimmten Schwefelverbindungen.

Ueber die Verarbeitung der Thomasschlacke auf Phosphatdünger vergl. Erkl. 914.

Erkl. 1300. Bei der Darstellung des Cementstahles wird stabförmiges Schmiedeeisen in luftdicht verschliessbaren Kästen aus feuerfestem Thon mit Kohlenpulver („Cementierpulver") in Oefen erhitzt. Man verwendet am praktischsten kalireiche dichte Laubholzkohlen und steigert die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Kupfers (ca. 1050°).

Erkl. 1301. Bei dem sog. Siemens-Martinprozess wird Stahl durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen dargestellt. Dieses Verfahren eignet sich besonders für die Gewinnung von sog. Werkzeugstahl, welcher bedeutende Festigkeit, zugleich aber auch Weichheit besitzen muss. Zur Erzielung der zum Schmelzen erforderlichen Temperatur werden Generatorengase benutzt.

Erkl. 1302. Die verschiedenen Färbungen, welche der polierte Stahl beim Erhitzen je nach der Höhe der Temperatur annimmt, werden praktisch zur Beurteilung der Temperatur und des davon abhängigen Härtegrades benutzt. Diese Operation nennt man das sog. Anlassen des Stahls. Man bedient sich in der Praxis beim Härten des Stahls der Metallbäder, bestehend aus wechselnden Mengen von Blei und Zinn. Nachdem diese bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt worden sind, bringt man den Stahl in dieselben hinein und lässt ihn solange darin liegen, bis er die Temperatur des betr. Bades angenommen hat. Je niedriger der Stahl erhitzt wird, desto härter und spröder bleibt er. Um z. B. einen für Rasiermesser geeigneten Stahl zu erhalten, verwendet man ein aus 8 Teilen Blei und 4 Teilen Zinn bestehendes Bad, dessen Schmelzpunkt bei 228° liegt und in welchem der Stahl auf der Oberfläche strohgelbe Farbe annimmt.

des Phosphors entstandene Phosphorsäure von den Basen gebunden und ersterer somit dem Eisen entzogen wird [Thomasschlacke [1])].

Um Schmiedeeisen durch Kohlenstoffzufuhr in Stahl [sog. Cement- oder Brennstahl [2])] überzuführen, wie es früher allgemein üblich war, erhitzt man stabförmiges Schmiedeeisen mit Kohlenpulver längere Zeit hindurch bei Rotglut, wobei ersteres Kohlenstoff aufnimmt. Nach dem Umschmieden werden die Stäbe von neuem mit pulverisierter Kohle geglüht und dies solange wiederholt, bis das Eisen ziemlich gleichmässig geworden ist, d. h. bis der Kohlenstoffgehalt durch die ganze Masse hindurch ein annähernd gleicher geworden ist, was sich indessen durch Schmelzen in Tiegeln noch schneller und vollkommener erreichen lässt (Gussstahl).

Schliesslich lässt sich auch durch Zusammenschmelzen von (kohlenstoffarmem) Schmiedeeisen mit (kohlenstoffreichem) Roh- bezw. Spiegeleisen Stahl von guter Qualität erhalten [3]).

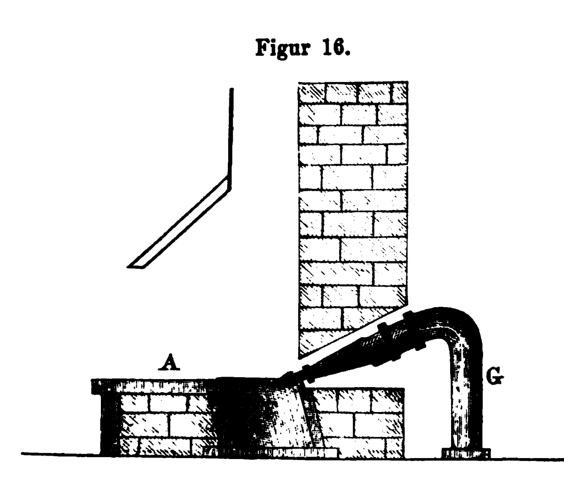
Der Stahl enthält 0,9—2 % Kohlenstoff grösstenteils chemisch verbunden mit dem Eisen, ist grau von Farbe (stahlgrau), sehr politurfähig, schweissbar, besitzt feinkörnige Struktur und das spezifische Gewicht 7,6—8,0. Seine Schmelztemperatur liegt bei 1400°, mithin höher als die des Roheisens, aber niedriger als die des Schmiedeeisens. Wird er glühend durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, so nimmt er grosse Härte und Sprödigkeit an, vermöge deren er Glas zu ritzen vermag (gehärteter Stahl), gleichzeitig wird er in hohem Grade elastisch, verliert aber diese Eigenschaften wieder, wenn er nochmals erhitzt und nun langsam abgekühlt wird. Charakteristisch ist ferner das Erhitzen des polierten Stahls an der Luft, indem er mit zunehmender Temperatur wechselnde Farben [4]) annimmt.

---

[1]) Siehe Erkl. 1299.
[2]) „ „ 1300.
[3]) „ „ 1301.
[4]) „ „ 1302.

Erkl. 1303. Bei der Herdfrischung wird das Roheisen in 1—1 1/2 m langen, 1/4 m breiten und 5—10 cm starken Platten auf dem höher gelegenen Teil des Herdes A (vergl. Fig. 16) gegen den Feuerraum F vorgeschoben, in wel-

Figur 16.



chem Holzkohlen vermittelst des Gebläses G verbrannt werden. Das Roheisen schmilzt und fällt in einzelnen Tropfen auf die Sohle des tieferen Herdteils F. Bei dieser Verteilung des geschmolzenen Roheisens wird von der Gebläseluft fortgesetzt das ersterem beigemengte Silicium zu Siliciumdioxyd, Mangan zu Maganoxydul, ein Teil des Eisens zu Eisenoxydul und der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert. Letzteres entweicht, während Mangan- und Eisenoxydul sich mit dem Siliciumdioxyd zu Manganbezw. Eisenoxydulsilikat vereinigen, die als Schlacke von der sich sammelnden flüssigen Eisenmasse leicht getrennt werden können.

Wie ersichtlich gestattet das Herdfrischen stets nur die Produktion kleinerer Mengen von Schmiedeeisen. Da ferner der Verbrauch an Heizmaterial sehr bedeutend ist, so wird jetzt fast ausschliesslich der Puddelprozess oder Frischprozess benutzt, welcher in Flammenöfen ausgeführt wird.

Erkl. 1304. Die beim Puddel- oder Frischprozess benutzten Flammenöfen haben die in Fig. 17 angegebene Form. Der Herd besteht aus einem meist runden, eisernen Kasten K, über welchen fortgesetzt atmosphärische Luft strömt, die durch den Rost R eindringt und durch den Schornstein S entweicht. Das zu entkohlende Roheisen wird in den Kasten K eingeführt, meist unter Zusatz von bereits fertig gebildeter Schlacke bis zum Erweichen erhitzt, mittelst Krücken, die seitlich in den Ofen eingeführt werden, durchgearbeitet (gepuddelt, von dem engl. to puddle = umrühren) und solange unter fortwährendem Umrühren erhitzt

c). Das **Schmiedeeisen** wird heutigen Tages ausschliesslich aus dem Roheisen dargestellt, und durch den zur Anwendung kommenden Prozess, den sogen. Frischprozess, wird die grösste Menge des Kohlenstoffs nebst den übrigen Beimischungen (besonders Silicium) durch Oxydation beseitigt. Zum Frischen verwendet man ausschliesslich weisses (kohlenstoffarmes) Roheisen, weil dieses schon vor dem Schmelzen erweicht, im geschmolzenen Zustande lange dünnflüssig bleibt, somit eine ergiebigere Oxydation ermöglicht, und weil vor allem der in demselben gelöste Kohlenstoff leichter verbrennt als der im grauen Roheisen ausgeschiedene Graphit.

Der Frischprozess wird vorgenommen:

1). auf Herden [Herdfrischen oder deutscher Frischprozess] [1]);

2). in Flammenöfen [Puddelprozess oder englischer Frischprozess] [2]);

3). durch Einpressen von Luft in geschmolzenes Roheisen von unten nach oben [Windfrischen oder Bessemerprozess] [3]).

Die nach den genannten Verfahren stattfindende Entkohlung und Entsilicierung des Roheisens verläuft folgendermassen: Zunächst werden Silicium und Mangan, dann erst Eisen oxydiert, indem sich die sog. Bisilikatschlacke von Mn_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 bildet. Von diesen zerfällt das Ferroorthosilikat in Ferrometasilikat ($FeSiO_3$) und Eisenoxydul gemäss der Gleichung:

$$Fe_2SiO_4 = FeSiO_3 + FeO$$

Ferroorthosilikat	Ferrometasilikat	Eisenoxydul

Das Eisenoxydul geht in Oxyduloxyd (Fe_3O_4) über, wird als solches von der Ferrometasilikatschlacke gelöst und vermag in dieser feinen Verteilung beson-

[1]) Siehe Erkl. 1303.
[2]) „ „ 1304.
[3]) „ „ 1305.

als noch Kohlenoxydgas an der Oberfläche des Eisenflusses verbrennt. Wenn kein Kohlenoxyd mehr entweicht, wird die Eisenmasse zäh und steif; sie lässt sich dann mittelst der Krücken leicht zu Ballen vereinigen, die ihrerseits unter dem Aufwerfhammer oder Stirnhammer von den Schlacken befreit werden. Die sich während des Puddelprozesses bildende und auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls ansammelnde Schlacke fliesst zum grossen Teil vorn über die schiefe Ebene E ab und wird von Zeit zu Zeit durch die Oeffnung O abgelassen.

Bei dieser Methode ist der Luftzutritt von grosser Bedeutung, da durch den Luftsauerstoff fortgesetzt ein Teil des Eisens zu Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) oxydiert wird, welches seinerseits den Kohlenstoff des Roheisens zu Kohlenoxyd verbrennt.

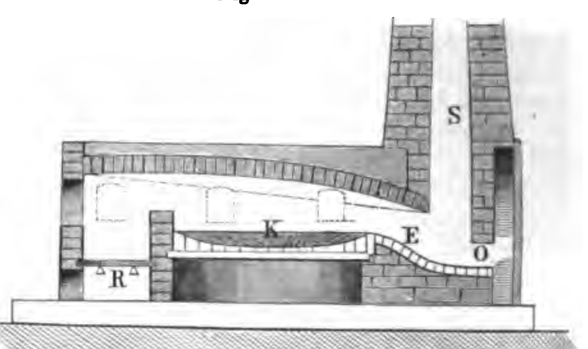
Erkl. 1305. Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass sich durch weniger weit getriebenes Frischen bezw. Puddeln, als es zur Herstellung von Schmiedeeisen erforderlich ist, auch Stahl gewinnen lässt, welcher entsprechend dem zu seiner Gewinnung angewandten Prozess als Frisch- bezw. Puddelstahl bezeichnet wird. Andererseits lässt sich der Bessemerprozess auch zur Herstellung von Schmiedeeisen verwenden.

Erkl. 1306. Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung des Schmiedeeisens sei erwähnt, dass das nach den verschiedenen Verfahren gewonnene Rohprodukt nochmals zur Weissglut erhitzt, dann mittelst Hämmer oder besonderer Walzwerke von den Schlacken befreit wird. Erst dann wird mit dem sog. Formgeben begonnen, welches natürlich eine verschiedenartige Apparatur verlangt, je nachdem man Stäbe, Blech oder Draht fabrizieren will. Das sog. Stabeisen, zu welchem auch die verschiedenen Sorten Façoneisen (das T-, U-, Z-Eisen des Handels) zu rechnen sind, wird vermittelst Walzwerke hergestellt. Diese bestehen aus zwei beweglichen Walzengerüsten, welche korrespondierende, verschieden geformte Furchen von wechselnder Dimension besitzen. Die zunächst durch Hammerwerke in geeignete Formen gebrachten glühenden Eisenstücke passieren nacheinander die verschiedenen Furchen (mit den grösseren beginnend), werden so gestreckt und zugleich in die betr. Form gebracht.

Das zur Blechfabrikation dienende Eisen muss weich und zähe sein, damit dasselbe selbst bei der allmählich sinkenden Temperatur, ohne spröde zu werden, noch dehnbar ist. Die gleichfalls mittelst Walzen ausgepressten Bleche kommen unter den verschiedenen Bezeichnungen: Schwarzbleche (von geringer Stärke), mittlere

ders starke oxydierende Wirkungen auf den Kohlenstoff auszuüben, indem zugleich der Graphit wegen der hohen Temperatur in chemisch gebundenen Kohlen-

Figur 17.



stoff übergeht und als solcher durch Oxydation beseitigt wird. Selbstverständlich werden auch Phosphor und Schwefel oxydiert zu Phosphorsäure bezw. Schwefeldioxyd, von denen letzteres entweicht, während erstere als Eisenphosphat sich der Schlacke beimengt. Nach beendigter Entkohlung wird die gefrischte Eisenmasse (Luppe) aus dem Feuer gehoben und noch glühend mit dem Aufwerfhammer bearbeitet, durch dessen Schläge alle Schlackenteilchen ausgepresst werden. Das so erhaltene schlackenfreie Produkt wird dann entweder zu Stäben ausgeschmiedet oder in den Walzwerken direkt zu Schienen, Formeisen oder Eisenblech ausgewalzt[1]).

Das Schmiedeeisen, welches am wenigsten Kohlenstoff (Graphit) enthält, ist von hellgrauer Farbe, hämmerbar (walzbar), bei Rotglut leicht schmiedbar und schweissbar, d. h. getrennte bis zur Weissglut erhitzte Stücke lassen sich unter dem Hammer vereinigen. Es besitzt das spezifische Gewicht 7,2. In gewalzten Massen zeigt dasselbe ein sehnig-hakiges Gefüge, während das geschmiedete feinkörnig ist. Charakteristisch und von grosser Bedeutung ist die Eigenschaft des sehnigen Schmiedeeisens unter dem Einflusse anhaltender Erschütterungen,

[1]) Siehe Erkl. 1306.

oder Kesselbleche, starke oder Panzerbleche in den Handel.

Bei der Darstellung von Eisendraht wird vierkantiges Eisen zunächst bis zu einem bestimmten Durchmesser vorgewalzt und zugleich gerundet. In dieser runden Form wird es auf einen Haspel aufgewickelt, das zugespitzte Ende wird dann durch die konische Oeffnung eines verstählten Zieheisens gesteckt und an einer drehbaren Trommel befestigt. Letztere wird gedreht und in dem Masse der Umdrehungen passiert der auf dem Haspel befindliche Draht die konische Oeffnung des sog. Zieheisens, indem er dessen Querschnitt annimmt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens unter Benutzung von immer kleiner werdenden konischen Oeffnungen des Zieheisens lässt sich Eisendraht von äusserster Feinheit gewinnen.

Stösse etc. feinkörnige Struktur, zugleich aber mit grösserer Härte leichtere Brüchigkeit anzunehmen, ein Umstand, welcher namentlich für die aus Walzeisen bestehenden Eisenbahnwagenachsen in Frage kommt. Es schmilzt erst bei heller Weissglühhitze (gegen 1500°).

111). Ueber die Verbindungen des Eisens.

Frage 269. Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Eisens anzuführen?

Antwort. Die Verbindungen des Eisens kommen hauptsächlich in zwei Verbindungsstufen vor:

1). Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen, welche sich von dem zweiwertigen Eisenatom = Fe ableiten;

2). Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen, welche das sechswertige Doppelatom = Fe_2 enthalten.

Wichtigkeit besitzen die folgenden Verbindungen des Eisens:

A. aus der Oxydulreihe:

a). Eisenoxydul . . = FeO [1]),

b). Eisenoxydulhydrat = $Fe(OH)_2$,

c). Salpetersaures Eisenoxydul . . . . = $Fe(NO_3)_2$,

d). Kohlensaures Eisenoxydul . . . . = $FeCO_3$,

e). Eisenchlorür . . = $FeCl_2$,

f). Schwefelsaures Eisenoxydul . . . . = $FeSO_4$,

g). Phosphorsaures Eisenoxydul . . . . = $Fe_3(PO_4)_2$;

B. aus der Oxydreihe:

a). Eisenoxyd . . . = Fe_2O_3,

b). Eisenoxydhydrat . = $Fe_2(OH)_6$,

[1]) Siehe Erkl. 1307.

Erkl. 1307. Ausser dem Eisenoxydul (FeO) und dem Eisenoxyd (Fe_2O_3) existiert noch das sog. Eisenoxyduloxyd oder Ferroferrioxyd = Fe_3O_4, welches als Doppelverbindung von Eisenoxydul und Eisenoxyd zu betrachten ist:

$$\underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe_3O_4} = \underset{\text{Eisenoxydul}}{FeO} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3}$$

Dasselbe findet sich natürlich hauptsächlich in Skandinavien als Magneteisenstein teils in regulär-oktaedrischen, teils in körnigen, faserigen und derben magnetischen Massen und bildet eins der wichtigsten Eisenerze.

Künstlich wird es als braunrotes Pulver beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen gewonnen [1]), wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Eisen}}{3Fe} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H_2}$$

Es entsteht ferner beim Glühen von Eisen in reinem Sauerstoffgase und bei andauerndem Glühen des Eisens an der Luft.

Von Säuren wird es gelöst und durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrome wird es zu Metall reduziert.

Erkl. 1308. Zu erwähnen ist ferner die sog. Eisensäure (H_2FeO_4), welche in freiem Zustand nicht bekannt ist, in Form ihrer Salze ($\overset{I}{m}_2FeO_4$) dagegen beständig ist.

Die Alkalisalze dieser sog. Eisensäure werden unter anderem gewonnen:

[1]) Siehe Experiment 85 Bd. I.

1). beim Zusammenschmelzen von Eisen mit salpetersauren Salzen gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{2KNO_3} = \underset{\text{Eisensaures Kalium}}{K_2FeO_4} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO}$$

2). beim Durchleiten von Chlor durch Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendiert ist:

$$\underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{10KOH} + \underset{\text{Chlor}}{3Cl_2} = \underset{\text{Eisensaures Kalium}}{2K_2FeO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{Wasser}}{8H_2O}$$

Aus der alkalischen Lösung kristallisiert dasselbe in dunkelroten Prismen, welche mit Kaliumsulfat (K_2SO_4) und Kaliumchromat (K_2CrO_4) isomorph sind. Wässerige Lösungen desselben zersetzen sich jedoch schnell unter Entwickelung von Sauerstoff und Abscheidung von Eisenoxydhydrat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisensaures Kalium}}{4K_2FeO_4} + \underset{\text{Wasser}}{16H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{2Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{8KOH} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2}$$

Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man die freie Eisensäure aus den Salzen mittelst Säuren abzuscheiden versucht:

$$\underset{\text{Eisensaures Kalium}}{4K_2FeO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{8HCl} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{2Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{8KCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2}$$

Erkl. 1309. In der Natur findet sich das Eisenoxydul als Hercynit verbunden mit Aluminiumoxyd ($FeO + Al_2O_3$).

Erkl. 1310. Das Eisenoxydul (FeO), welches dem Manganoxydul (MnO) entspricht, besitzt wie dieses stark basische Eigenschaften, d. h. es vermag eine Reihe beständiger Salze, die sog. Eisenoxydulsalze, zu bilden.

Erkl. 1311. Das Eisenoxydul findet sich ferner in dem sog. Hammerschlage, welcher beim Glühen des Eisens an der Luft sich bildet (Glühspahn) und beim Bearbeiten desselben abfällt. Derselbe enthält aber ausser Oxydul noch Oxyd und nähert sich der Formel: $Fe_6O_7 = 4FeO + Fe_2O_3$.

Erkl. 1312. Das Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure behufs Gewinnung einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul muss deshalb bei Luftabschluss geschehen, weil letzteres die Eigenschaft besitzt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft sich zu oxydieren und in basische Sulfate überzugehen, wie weiter unten näher erörtert wird.

c). Salpetersaures Eisenoxyd . . . . . $= Fe_2(NO_3)_6$,

d). Eisenchlorid . . $= Fe_2Cl_6$,

e). Schwefelsaures Eisenoxyd . . . . . $= Fe_2(SO_4)_3$,

f). Phosphorsaures Eisenoxyd . . . . . $= Fe_2(PO_4)_2$.

A. Oxydulverbindungen:

1). Das **Eisenoxydul** oder Ferrooxyd[1]) $= FeO$ entsteht beim Ueberleiten von Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas über Eisenoxyd bei etwa 500°, wobei letzteres sich im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Eisenoxydul}}{2FeO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoffmonoxyd}}{CO} = \underset{\text{Eisenoxydul}}{2FeO} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

bildet.

Dasselbe hinterbleibt bei obigen Methoden als schwarzes magnetisches, bei Luftzutritt von selbst entzündliches („pyrophorisches") Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei 100° dagegen schnell das Wasser zersetzt. An der Luft oxydiert es sich fast augenblicklich zu Eisenoxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenoxydul}}{4FeO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{2Fe_2O_3}$$

Wegen seiner grossen Unbeständigkeit ist dasselbe nicht eingehender untersucht[2]).

2). Das **Eisenoxydulhydrat** oder Ferrohydroxyd $= Fe(OH)_2$ bildet sich allgemein auf Zusatz von Alkalien zu den Lösungen der Eisenoxydulsalze, z. B. wird aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, die durch Auflösen von metallischem Eisen in verdünnter Schwefelsäure [unter Luftabschluss][3]) dargestellt werden kann, mittelst Kalilauge das Eisen

---

[1]) Siehe die Erkl. 1308 und 1309.
[2]) „ „ „ 1310 „ 1311.
[3]) „ Erkl. 1312.

Erkl. 1313. Noch schneller findet die Umwandlung des Eisenoxydulhydrats in Oxydhydrat bei Gegenwart oxydierender Substanzen statt, indem letztere ihren Sauerstoff abgeben und dabei reduziert werden.

Erkl. 1314. Die sich von dem Eisenoxydul $= FeO$ oder Eisenoxydulhydrat $= Fe(OH)_2$ ableitenden Eisenoxydulsalze sind, soweit sie in Wasser löslich sind, durch eine Reihe gemeinsamer Reaktionen ausgezeichnet.

In den meist grünlich gefärbten Oxydulsalzlösungen, z. B. in einer solchen von Eisenchlorür ($FeCl_2$), erzeugt:

1). Der Luftsauerstoff Ausscheidung basischer Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung:

$$4FeCl_2 + O_2 = 2Fe_2Cl_4O$$

Eisenchlorür, Sauerstoff, Eisenoxychlorür

2). Natrium- oder Kaliumhydroxyd, desgleichen Salmiakgeist einen weissen, infolge von Oxydation zu Oxydhydrat bald braun werdenden Niederschlag von Eisenoxydulhydrat nach der Gleichung:

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2NaCl$$

Eisenchlorür, Natriumhydroxyd, Eisenoxydulhydrat, Chlornatrium

3). Alkalikarbonat einen weissen Niederschlag von Eisenoxydulkarbonat gemäss der Gleichung:

$$FeCl_2 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + 2NaCl$$

Eisenchlorür, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Eisenoxydul, Chlornatrium

(Auch dieses Karbonat nimmt allmählich braune Farbe an, indem es unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser und Austritt von Kohlendioxyd in Eisenoxydhydrat übergeht.)

4). Sog. rotes Blutlaugensalz oder Kaliumferricyanid $= K_3Fe(CN)_6$ eine Ausfällung von Ferroferricyanid, dem gewöhnlichen Turnbull's Blau, dessen Bildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$3FeCl_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl$$

Eisenchlorür, Kaliumferricyanid (Rotes Blutlaugensalz), Ferroferricyanid (Turnbulls Blau), Chlorkalium

5). Ammoniumhydrosulfid (NH_4SH) eine Abscheidung von schwarzem Ferrosulfid entsprechend der Gleichung:

$$FeCl_2 + 2NH_4SH = FeS + 2NH_4Cl + H_2S$$

Eisenchlorür, Ammoniumhydrosulfid, Ferrosulfid, Ammoniumchlorid (Salmiak), Schwefelwasserstoff

als Oxydulhydrat abgeschieden gemäss der Gleichung:

$$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Kaliumhydroxyd, Eisenoxydulhydrat, Schwefelsaures Kalium

Dasselbe bildet, bei möglichstem Abschluss der Luft dargestellt, einen grünlich-weissen Niederschlag, welcher äusserst energisch Sauerstoff [1]) absorbiert und dabei rasch in braunes Oxydhydrat übergeht im Sinne der Gleichung:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Fe_2(OH)_6$$

Eisenoxydulhydrat, Sauerstoff und Wasserdampf (der Luft), Eisenoxydhydrat

In frisch bereitetem Zustande ist es in Wasser etwas löslich, wobei eine alkalisch reagierende Flüssigkeit entsteht, was nur aus der basischen Natur des Oxydulhydrats erklärt werden kann.

3). Das **salpetersaure Eisenoxydul**, Eisenoxydulnitrat oder Ferronitrat [2]) $= Fe(NO_3)_2$ lässt sich am einfachsten durch doppelte Umsetzung zwischen schwefelsaurem Eisenoxydul und Baryumnitrat in wässeriger Lösung erhalten, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$FeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 + BaSO_4$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Salpetersaures Baryum, Salpetersaures Eisenoxydul, Schwefelsaures Baryum

Aus der vom (unlöslichen) Baryumsulfat abfiltrierten grüngefärbten Lösung scheidet sich nach dem Konzentrieren (zunächst bei 60° C., dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure) das entstandene Eisenoxydulnitrat in grünen Kristallen aus, welche die Zusammensetzung: $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ besitzen. An der Luft ist es sehr zerfliesslich und beim Aufbewahren verwandelt es sich schnell unter Zersetzung in basisches Salz, welches nicht weiter untersucht ist.

---

[1]) Siehe Erkl. 1313.
[2]) „ die Erkl. 1314 und 1315.

4). Das **kohlensaure Eisen**, Eisenoxydulkarbonat oder Ferrokarbonat[1]) $= FeCO_3$ scheidet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen von kohlensaurem Alkali und Eisenoxydulsalzen wegen seiner Unlöslichkeit aus. In einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt z. B. Soda einen Niederschlag von Ferrokarbonat gemäss der Gleichung:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Eisenoxydul, Schwefelsaures Natrium

Erkl. 1315. Wie bereits in Erkl. 1285 erwähnt, löst sich metallisches Eisen in verdünnter kalter Salpetersäure ohne Wasserstoffentwicklung auf, indem gemäss der Gleichung:

$$4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Eisen, Salpetersäure, Salpetersaures Eisenoxydul, Salpetersaures Ammonium, Wasser

eine Lösung von Ferro- und Ammonnitrat gebildet wird. Derartige Lösungen finden zuweilen in der Färberei Anwendung.

Dasselbe bildet in frisch gefälltem Zustande ein schweres, feines, fast weisses Pulver, wenn es bei seiner Darstellung mit der atmosphärischen Luft nicht in Berührung gekommen war. In Säuren löst es sich unter Kohlendioxydentwickelung und auch von kohlendioxydhaltigem Wasser wird es gelöst (als saures Salz), worauf sein Vorkommen in zahlreichen Mineralwassern beruht. An der Luft verwandelt es sich äusserst schnell, schon beim Trocknen des feuchten Niederschlags, in braunes Oxydhydrat, wobei dasselbe Kohlensäure verliert, zugleich aber Wasser und Sauerstoff aufnimmt gemäss der Gleichung:

$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 = 2Fe_2(OH)_6 + 4CO_2$$

Kohlensaures Eisenoxydul, Wasser, Sauerstoff, Eisenoxydhydrat, Kohlendioxyd

Erkl. 1316. Das kohlensaure Eisenoxydul kommt unter der Bezeichnung: Spateisenstein oder Eisenspat natürlich in grossen Mengen vor. Letzterer kristallisiert hexagonal (rhomboëdrisch-hemiëdrisch) und enthält ausser Ferrokarbonat noch die isomorphen kohlensauren Salze des Mangans, Calciums und Magnesiums. Die erdige Varietät heisst Thoneisenstein. Die Hauptfundstätten beider für die Eisengewinnung, namentlich für die Stahlfabrikation äusserst wichtigen Eisenerze, sind: Rheinprovinz, Harz, Thüringer Wald, Karpathen, Spanien u. s. w.

Gemenge von Spateisenstein mit bituminösem Schiefer, welche gleichfalls als Eisenmaterial Verwendung finden, kommen hauptsächlich in England, weniger häufig in Deutschland vor.

Beim Glühen an der Luft wird es in Eisenoxyduloxyd verwandelt, indem entsprechend der Gleichung:

$$3FeCO_3 = Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO$$

Kohlensaures Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Kohlendioxyd, Kohlenstoffmonoxyd

Kohlendioxyd und Kohlenstoffmonoxyd entweichen.

Erkl. 1317. Die halogenwasserstoffsauren Eisenoxydulsalze, welche allgemein durch Auflösen von Eisen in den Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden, sind in Lösung blaugrün gefärbt und absorbieren aus der Luft Sauerstoff, wodurch sie in Ferrioxyhaloide übergehen. Bei Luftabschluss lassen sich die Lösungen unverändert eindampfen, bis sich das kristallwasserhaltige Haloidsalz ausscheidet. Wasserfrei bilden dieselben farblose Verbindungen.

Es findet in der Medizin vielfache Anwendung, während das natürlich vorkommende Karbonat eines der geschätztesten Eisenerze bildet.

---

[1]) Siehe Erkl. 1316.

5). Das **Eisenchlorür** oder Ferrochlorid[1]) = $FeCl_2$ entsteht in fester wasserfreier[2]) Form beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über schwach glühendes Eisen (Eisendraht):

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

und wird als Lösung in einfacher Weise durch Auflösen von Eisen (Draht, Nägel u. s. w.) in Salzsäure erhalten. Das nach der ersten Methode dargestellte wasserfreie Salz bildet weisse schuppenförmige Tafeln, welche bei Rotglut schmelzen und bei stärkerem Erhitzen (in einem indifferenten Gas) sublimieren. An feuchter Luft zerfliesst es äusserst schnell und an trockener Luft erhitzt zerfällt es unter Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd, welches zurückbleibt, und Eisenchlorid, das infolge seiner Sublimierbarkeit verdampft, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{12FeCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{2Fe_2O_3} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{4Fe_2Cl_6}$$

Aus der heissen Lösung von Eisen in Salzsäure, wobei man zweckmässig einen Ueberschuss des ersteren anwendet, scheidet sich nach dem Filtrieren und Konzentrieren (möglichst unter Luftabschluss) das Eisenchlorür als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung: $FeCl_2 + 4H_2O$ aus und bildet in dieser Form bläuliche monokline Kristalle, die an feuchter Luft zerfliessen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Wässerige neutrale Lösungen werden beim Stehen an der Luft vollständig zersetzt, indem durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{4FeCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Eisenoxychlorür}}{2Fe_2OCl_4}$$

basisches Eisenchlorür entsteht, das sich infolge seiner Unlöslichkeit ausscheidet. Im übrigen zeigt es alle jene für Eisenoxydulsalze charakteristischen Reaktionen.

[1]) Siehe Erkl. 1317.
[2]) „ „ 1318.

Erkl. 1318. Wasserfreies Eisenchlorür lässt sich ferner aus dem Eisenchlorür-Chlorammonium darstellen, welches beim Erhitzen unter Entweichen von Salmiak (infolge von Sublimation) in wasserfreies Chlorid verwandelt wird:

$$\underbrace{FeCl_2 + 2NH_4Cl}_{\text{Eisenchlorür-Chlorammonium}} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Chlorammonium (Salmiak)}}{2NH_4Cl}$$

Erkl. 1319. Von den Doppelverbindungen des Eisenchlorürs seien erwähnt:

1). Eisenchlorür-Chlorkalium = $FeCl_2 + 2KCl + 2H_2O$,

2). Eisenchlorür-Chlorammonium = $FeCl_2 + 2NH_4Cl$.

Erkl. 1320. Das Eisenchlorür wird in verschiedener Form in den Apotheken vorrätig gehalten:

1). als schwach saure wässerige, 10% Eisen enthaltende Auflösung, als sog. Liquor ferri chlorati;

2). als alkoholische Lösung unter der Bezeichnung: Tinctura ferri muriatici oxydulati;

3). als weisses oder grünlich-weisses, durch Eindampfen seiner wässerigen Lösungen bei Luftabschluss erhaltenes Pulver, welches Ferrum chloratum oder Ferrum muriaticum oxydulatum genannt wird.

Die genannten Präparate müssen frei von Schwefelsäure sein und dürfen keine fremden Metalle, hauptsächlich kein Kupfer und Zink enthalten.

Erkl. 1321. Das Eisenbromür = $FeBr_2$ wird nach den gleichen Methoden erhalten wie das Chlorür, welchem es auch in seinem chemischen Verhalten gleicht.

Wasserfrei entsteht es beim Glühen von Eisen im Bromdampf und bildet eine blätterig-kristallinische, grünlich-gelbe, ziemlich schwer schmelzbare Masse.

Wasserhaltig wird es beim Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure und beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung gewonnen. Es scheidet sich nach hinreichender Konzentration in Form von blassgrünen rhombischen Tafeln aus von der Zusammensetzung: $FeBr_2 + 6H_2O$.

Erkl. 1322. Das Eisenjodür = FeJ_2 bildet sich schon unter freiwilligem Erhitzen beim Zusammenreiben von metallischem Eisen mit Jod als graue blätterige Masse, welche bei Rotglut schmilzt und bei stärkerem Erhitzen verdampft. Das wasserhaltige Salz besitzt die Zusammensetzung: $FeJ_2 + 5H_2O$.

Es wird in der Medizin als Heilmittel verwandt.

Erkl. 1323. Das Eisenfluorür = $FeFl_2$ scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung von Eisen in Fluorwasserstoffsäure in wasserhaltigen hellgrünen Kristallen aus, welche die Zusammensetzung: $FeFl_2 + 8H_2O$ besitzen.

Erkl. 1324. Von Verbindungen des Eisens mit Schwefel sind zwei bekannt:

1). Eisenmonosulfid = FeS,

2). Eisendisulfid = FeS_2.

Das Eisenmonosulfid, Eisensulfür oder Ferrosulfid entsteht ausser beim Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Schwefel mit Eisen auch dann, wenn ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefel mit Wasser befeuchtet wird, ferner durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf Ferro- und Ferrisalzlösungen entsprechend den Gleichungen:

$$FeCl_2 + K_2S = FeS + 2KCl$$

Eisenchlorür, Schwefelkalium, Ferrosulfid, Chlorkalium

$$Fe_2Cl_6 + 3K_2S = 2FeS + 6KCl + S$$

Eisenchlorid, Schwefelkalium, Ferrosulfid, Chlorkalium, Schwefel

Es bildet eine schwarze Masse und oxydiert sich, wenn es künstlich dargestellt ist, äusserst rasch an der Luft zunächst zu schwefelsaurem Eisenoxydul.

Das durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel erhaltene Präparat dient zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Das Eisendisulfid, Zweifachschwefeleisen oder Ferrisulfid = FeS_2 findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelkies oder Pyrit in

Es vermag ferner mit verschiedenen Haloidsalzen Doppelsalze zu bilden [1]).

Wässerige und alkoholische Lösungen von Eisenchlorür finden in der Medizin äusserst vielfach Anwendung [2]).

(Siehe die Erkl. 1321—1323.)

6). Das **schwefelsaure Eisenoxydul** [3]), Eisenoxydulsulfat oder Ferrosulfat = $FeSO_4$, welches wohl die grösste Wichtigkeit unter den Eisensalzen besitzt, wird am einfachsten durch Auflösen von Eisen (Abfälle) in verdünnter Schwefelsäure erhalten [4]), wobei es sich unter Wasserstoffentwickelung im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Eisen, Schwefelsäure, Schwefelsaures Eisenoxydul, Wasserstoff

Aus der so erhaltenen wässerigen Lösung scheidet es sich nach dem Konzentrieren in grossen grünlichen, monoklinen Prismen aus, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung: $FeSO_4 + 7H_2O$ besitzen. An trockener Luft verwittern die Kristalle etwas und in feuchter Atmosphäre bedecken sie sich mit einer braunen Schicht von basischen Ferrisulfaten, die wechselnde Zusammensetzung besitzen. Beim Erhitzen verlieren die Kristalle 6 Molekule ihres Kristallwassers bei 100° und zerfallen in ein weisses Pulver, das noch 1 Molekul Wasser enthält. Letzteres entweicht erst beim stärkeren [5]) Erhitzen (300°). Beim Glühen zersetzt sich das (wasserfreie) Salz gemäss der Gleichung:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenoxyd, Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd

In Wasser ist es leicht löslich [6]), in Alkohol unlöslich. Ausser den für lösliche Sulfate [7]) geltenden Reaktionen zeigt es alle diejenigen Umsetzungen, welche für

[1]) Siehe Erkl. 1319.
[2]) " " 1320.
[3]) " " 1324.
[4]) " " 1325.
[5]) " " 1326.
[6]) " " 1327.
[7]) " " 1328.

messinggelben Würfeln, Oktaedern oder Pentagondodekaedern, ferner als Wasser- oder Strahlkies in gelben, rhombischen Prismen. Die natürlichen Eisenkiese dienen zur technischen Darstellung von Eisenvitriol und Schwefelsäure.

Erkl. 1325. Wegen seiner vielseitigen technischen Anwendung wird das schwefelsaure Eisenoxydul auch im Grossen dargestellt und zwar hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation (vergl. Erkl. 1041).

Erkl. 1326. Da das kristallisierte schwefelsaure Eisenoxydul 6 Molekule Wasser bei 100° verliert, während das letzte Molekul erst bei 300° entweicht, so wird dem Eisenvitriol von vielen Chemikern die Formel $H_2FeSO_5 + 6H_2O$ zugeschrieben, um dadurch auszudrücken, dass ein Molekul besonders fest gebunden darin enthalten ist.

Erkl. 1327. 1 Teil kristallisierter Eisenvitriol löst sich bei 15° in 1,43 Teilen, bei 100° in 0,36 Teilen Wasser.

Erkl. 1328. Als wasserlösliches schwefelsaures Salz reagiert der Eisenvitriol mit Baryumchlorid unter Bildung von unlöslichem schwefelsaurem Baryum entsprechend der Gleichung:

$$FeSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + FeCl_2$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Chlorbaryum, Schwefelsaures Baryum, Eisenchlorür

Erkl. 1329. Allgemein entstehen die Doppelsulfate des Eisens beim Vermischen und genügendem Eindampfen der wässerigen Lösungen von Eisenvitriol und dem betreffenden Alkali-, Erdalkali- oder Metallsulfat. Auf diese Weise sind z. B. dargestellt:

1). Schwefelsaures Eisenoxydulkalium = $FeSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$,

2). Schwefelsaures Eisenoxydulnatrium = $FeSO_4 + Na_2SO_4 + 4H_2O$,

3). Schwefelsaures Eisenoxydulammonium = $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$,

4). Schwefelsaures Eisenoxydulmagnesium = $FeSO_4 + MgSO_4 + 14H_2O$,

5). Schwefelsaures Eisenoxydulzink = $FeSO_4 + ZnSO_4 + 14H_2O$.

Erkl. 1330. Ueber die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure oder des Nordhäuser Vitriolöls vergl. Band I, Antw. auf Frage 578.

Erkl. 1331. Turnbulls Blau entsteht bei der wechselseitigen Umsetzung zwischen Eisenvitriol und rotem Blutlaugensalz in wässeriger Lösung. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

die löslichen Eisenoxydulsalze charakteristisch sind.

Mit den Alkali-, Erdalkali- und verschiedenen Metallsulfaten vereinigt sich das Eisenoxydulsulfat (der „Eisenvitriol") zu monoklin kristallisierenden, hellblaugrünen Doppelsulfaten [1]), wie Eisenkaliumsulfat $= FeSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$, Eisenammonsulfat $= FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$.

Das Eisenoxydulsulfat findet in der Technik u. s. w. äusserst vielfach Anwendung. So dient es unter anderem

a). als Ausgangsmaterial bei der Herstellung verschiedener, auch medizinischer Eisenpräparate;

b). zur Darstellung der sog. Nordhäuser Schwefelsäure [2]);

c). zur Gewinnung von sog. Turnbulls Blau [3]);

d). zum Reinigen des Leuchtgases [Lamingsche Masse] [4]);

e). als Desinfektionsmittel [5]).

7). Das **orthophosphorsaure Eisenoxydul**, Eisenoxydulorthophosphat [6]) oder Ferroorthophosphat $= Fe_3(PO_4)_2$ entsteht beim Vermischen wässeriger, durch Auskochen von Luft befreiter Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und gewöhnlichem Dinatriumphosphat gemäss der Gleichung:

$$3FeSO_4 + 2Na_2HPO_4 = Fe_3(PO_4)_2 + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Dinatriumphosphat, Orthophosphorsaures Eisenoxydul, Schwefelsaures Natrium, Schwefelsäure

Der entstandene Niederschlag, welcher, um eine Zersetzung desselben zu verhindern, bei Luftabschluss filtriert und ausgewaschen werden muss, besitzt folgende Zusammensetzung: $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, ist weiss von Farbe und in rei-

[1]) Siehe Erkl. 1329.
[2]) „ „ 1330.
[3]) „ „ 1331.
[4]) „ „ 1332.
[5]) „ „ 1333.
[6]) „ „ 1334.

$$3\,FeSO_4 + 2\,K_3Fe(CN)_6 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3\,K_2SO_4$$

Schwefelsaures Eisenoxydul — Kaliumferricyanid (Rotes Blutlaugensalz) — Ferroferricyanid (Turnbulls Blau) — Schwefelsaures Kalium

Dasselbe findet, ähnlich wie das sog. Berliner Blau, Anwendung als Wasser- und Leimfarbe, sowie in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei.

Erkl. 1332. Ueber den Eisenvitriol als Bestandteil der sog. Lamingschen zur Reinigung des Leuchtgases dienenden Masse vergl. Bd. I, Erkl. 893.

Erkl. 1333. Die Wirkung des Eisenvitriols als Desinfektionsmittel beruht nach *Pettenkofer* hauptsächlich darauf, dass ersterer durch das bei Fäulnis- und Verwesungsprozessen entstehende Ammoniak in Eisenoxydulhydrat übergeführt wird, dass dieses, indem es in Eisenoxydhydrat übergeht, den in der faulenden oder verwesenden Masse enthaltenen Sauerstoff absorbiert und dadurch die Keime (Bakterien) infolge Sauerstoffmangels in ihrer Entwickelung gehemmt werden. Das gebildete Eisenoxydhydrat wirkt nun weiter auf den bei Verwesungen tierischer Substanzen entstehenden Schwefelwasserstoff im Sinne der Gleichung:

$$Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O$$

Eisenoxydhydrat — Schwefelwasserstoff — Eisensulfür — Schwefel — Wasser

dermassen ein, dass unter Abscheidung von Schwefel Eisensulfür (FeS) entsteht, welches an der Luft wieder zu schwefelsaurem Eisenoxydul ($FeSO_4$) oxydiert wird und als solches von neuem desinfizierend zu wirken vermag.

Erkl. 1334. Die übrigen Salze der Phosphorsäuren, Arsen-, Antimon- und Borsäuren entstehen durch doppelte Umsetzung in üblicher Weise, sind jedoch ohne praktische Bedeutung.

Erkl. 1335. Das orthokieselsaure Eisenoxydul = Fe_2SiO_4 bildet, wie bereits erwähnt, einen Bestandteil der bei der Eisenbereitung entstehenden verschiedenen Schlackenarten; natürlich findet es sich als Fayalith (Fe_2SiO_4). Das metakieselsaure Eisenoxydul = $FeSiO_3$ findet sich gleichfalls in der Natur und zwar wasserfrei als Grünerit ($FeSiO_3$), wasserhaltig als Chlorophaït ($FeSiO_3 + 6\,H_2O$). Beide Silikate, das ortho- und metakieselsaure Salz, bilden ferner einen wesentlichen Bestandteil vieler Mineralien und Gesteine.

Erkl. 1336. Das Eisenoxyd kommt in der Natur weit verbreitet vor; der als Eisenerz wichtige hexagonal-rhomboedrisch kristallisierende Eisenglanz (hauptsächlich von Elba), der faserig-stenglig ausgebildete Roteisenstein mit seinen Varietäten: Glaskopf, Blutstein u. s. w. sind nem Wasser völlig unlöslich. Beim Aufbewahren oder Trocknen an der Luft nimmt er blaue Farbe an, indem er in phosphorsaures Eisenoxyduloxyd verwandelt wird und findet in dieser Form in der Medizin unter dem Namen: „Ferrum phosphoricum oxydulatum“ vielfache Anwendung [1]).

B. Oxydverbindungen:

1). Das **Eisenoxyd** [2]) oder Ferrioxyd = Fe_2O_3, welches sich in der Natur unter verschiedenen mineralogischen Bezeichnungen findet, entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen, der Hydrate, der salpeter- und schwefelsauren Salze des Eisens. Beim Glühen von Eisenoxydhydrat z. B. wird letzteres unter Verlust von Wasser gemäss der Gleichung:

$$Fe_2(OH)_6 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

Eisenoxydhydrat — Eisenoxyd — Wasser

in Eisenoxyd übergeführt. Schwefelsaures Eisen (sog. Eisenvitriol) hinterlässt beim Glühen unter Abgabe von Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd gleichfalls das Oxyd:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

Schwefelsaures Eisenoxydul — Eisenoxyd — Schwefeltrioxyd — Schwefeldioxyd

Es bildet [3]) eine amorphe, pulverförmige, harte, hell- bis dunkelbraune Masse, welche in Wasser unlöslich ist und von Säuren nur schwierig angegriffen wird, besonders wenn es bei höherer Temperatur dargestellt worden ist.

Das Eisenoxyd wird vielfach noch in der Medizin benutzt, dient aber hauptsächlich wegen seiner Härte zum Schleifen und Polieren von Glas, ferner als Anstrichfarbe [4]).

2). Das **Eisenoxydhydrat** oder Ferrihydroxyd = $Fe_2(OH)_6$, welches auf Zusatz von Alkalien zu den Lösungen der Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid, gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1335.
[2]) „ „ 1336.
[3]) „ „ 1337.
[4]) „ die Erkl. 1338 und 1339.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch** für **Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

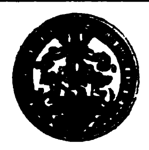
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

1037. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1036. — Seite 417—432

JAN 26 1892




Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 1036 — Seite 417—432.

Inhalt:
Ueber die Verbindungen des Eisens. — Ueber das Chrom.

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende **Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

mehr oder weniger reines Eisenoxyd (Fe_2O_3). Dasselbe findet sich ferner in vielen Mineralien, deren (rote) Farbe bedingend, und bildet auch den färbenden Bestandteil der roten Ackererde.

Erkl. 1337. Eisenoxyd (Fe_2O_3) ist isomorph mit Thonerde (Al_2O_3) und Chromoxyd (Cr_2O_3).

Erkl. 1338. Als Anstrichfarbe kommt hauptsächlich ein Gemenge von Eisenoxyd und Thon unter der Bezeichnung „Eisenmennige" als Ersatz der wahren Mennige (Pb_3O_4) zur Verwendung.

Erkl. 1339. Zu erwähnen ist noch, dass das bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure beim Glühen von Eisenvitriol hinterbleibende Eisenoxyd (vgl. Antw. auf Frage 579, Bd. I) unter dem Namen „Caput mortuum" oder „Colcothar vitrioli" in den Handel gebracht wird.

Erkl. 1340. Ausser dem sich vom Oxydhydrat = $Fe_2(OH)_6$ ableitenden wasserärmeren Hydrat (Tetrahydrat) = $Fe_2O(OH)_4$ existieren noch die folgenden Hydrate:

$$Fe_2O_2(OH)_2 = Fe_2(OH)_6 - 2H_2O$$

$$Fe_4O_3(OH)_6 = 2Fe_2(OH)_6 - 3H_2O.$$

Dieselben finden sich in der Natur; während das Quelleisenerz normales Oxydhydrat = $Fe_2(OH)_6$ darstellt, besteht das Gelbeisenerz aus obigem Tetrahydrat = $Fe_2O(OH)_4$, der Goethit aus obigem Dihydrat = $Fe_2O_2(OH)_2$ und der Brauneisenstein besitzt die Zusammensetzung: $Fe_4O_3(OH)_6 = 2Fe_2(OH)_6 - 3H_2O$.

Erkl. 1341. Für die in Wasser löslichen Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid = Fe_2Cl_6, gelten folgende allgemeine Reaktionen:

1). Alkalien scheiden braunes Oxydhydrat aus gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6NaOH} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl}$$

2). Soda erzeugt unter Freiwerden von Kohlendioxyd den gleichen Niederschlag entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium (Soda)}}{3Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2}$$

3). Auch Barymkarbonat, welches in Wasser suspendiert ist, fällt aus Eisenoxydsalzlösungen Oxydhydrat im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Kohlensaures Baryum}}{3BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorbaryum}}{3BaCl_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2}$$

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{6(NH_3+H_2O)} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorammonium (Salmiak)}}{6NH_4Cl}$$

sich bildet, stellt ein voluminöses rotbraunes, in Wasser unlösliches Pulver dar, ist in frisch gefälltem Zustande in Säuren leicht löslich, verliert diese Eigenschaft jedoch beim Trocknen. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich der Niederschlag unter Wasserverlust in wasserärmeres Hydrat [1]) entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenoxydhydrat (Eisenhexahydrat)}}{Fe_2(OH)_6} = \underset{\text{Eisentetrahydrat}}{Fe_2O(OH)_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Eisenoxydhydrat findet Anwendung als Medikament und als Farbe (sogen. Ockerfarbe).

3). Das **salpetersaure Eisenoxyd**, Eisenoxydnitrat oder Ferrinitrat [2]) = $Fe_2(NO_3)_6$ lässt sich in Lösung durch Auflösen von Eisen in mässig konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1,115) erhalten entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisen}}{2Fe} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Eisenoxyd}}{Fe_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2}$$

Es scheidet sich je nach der angewandten Säuremenge mit verschiedenem Wassergehalt aus: entweder als achtzehnfachgewässertes Salz = $Fe_2(NO_3)_6 + 18H_2O$ oder als zwölffachgewässertes Salz = $Fe_2(NO_3)_6 + 12H_2O$. In Wasser ist es sehr leicht, in konzentrierter Salpetersäure schwer löslich; beim Erhitzen verwandelt es sich zunächst in basische Ferrinitrate von wechselnder Zusammensetzung und wird beim Glühen in Eisenoxyd übergeführt. Beim Erhitzen seiner wässerigen Lösungen erleidet es ähnliche Zersetzungen, indem sich zunächst unter Freiwerden von Salpetersäure basische Eisenoxydnitrate und schliesslich Eisenoxydhydrat abscheiden.

Lösungen von basisch-salpetersauren

[1]) Siehe Erkl. 1340.
[2]) „ „ 1341.

4). **Gelbes Blutlaugensalz** oder Kaliumferrocyanid = $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (sog. Berliner Blau) gemäss der Gleichung:

$$2Fe_2Cl_6 + 3K_4Fe(CN)_6 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

Eisenchlorid; Kaliumferrocyanid (Gelbes Blutlaugensalz); Ferriferrocyanid (Berliner Blau); Chlorkalium

5). **Kaliumsulfocyanat** oder **Rhodankalium** (CNSK) bedingt eine intensiv blutrote Färbung, herrührend von entstandenem Ferrisulfocyanat:

$$Fe_2Cl_6 + 6CNSK = Fe_2(CNS)_6 + 6KCl$$

Eisenchlorid; Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium); Ferrisulfocyanat; Chlorkalium

6). **Schwefelwasserstoff** reduziert die Oxydsalzlösung unter Entfärbung und Ausscheidung von Schwefel:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

Eisenchlorid; Schwefelwasserstoff; Eisenchlorür; Chlorwasserstoffsäure; Schwefel

7). **Ammoniumsulfhydrat** wirkt zunächst wie Schwefelwasserstoff, verwandelt dann aber weiter das entstandene Oxydulsalz in Ferrosulfid gemäss den Gleichungen:

$$Fe_2Cl_6 + 2NH_4SH = 2FeCl_2 + 2NH_4Cl + H_2S + S$$

Eisenchlorid; Ammoniumsulfhydrat; Eisenchlorür; Chlorammonium (Salmiak); Schwefelwasserstoff; Schwefel

$$FeCl_2 + 2NH_4SH = FeS + 2NH_4Cl + H_2S$$

Eisenchlorür; Ammoniumsulfhydrat; Ferrosulfid; Chlorammonium (Salmiak); Schwefelwasserstoff

Erkl. 1342. Mit den Alkalichloriden verbindet sich das Eisenchlorid zu nicht sehr beständigen Doppelsalzen, welche beim Eindampfen wässeriger Lösungen der beiden Haloide erhalten werden.

Dargestellt sind unter anderem:

Eisenchlorid-Chlorkalium = $Fe_2Cl_6 + 4KCl + 2H_2O$,

Eisenchlorid-Chlorammonium = $Fe_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$.

Erkl. 1343. Das durch Erwärmen von Eisenbromür mit Brom entstehende Eisenbromid = Fe_2Br_6 kristallisiert in glänzenden hexagonalen Tafeln; das Eisenjodid = Fe_2J_6 ist nicht sicher bekannt; das Eisenfluorid = Fe_2Fl_6, welches sich beim Auflösen von Eisenoxyd in wässeriger Fluorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

$$Fe_2O_3 + 6HFl = Fe_2Fl_6 + 3H_2O$$

Eisenoxyd; Fluorwasserstoffsäure; Eisenfluorid; Wasser

bildet, hinterbleibt beim Eindampfen so gewonnen Eisenoxydsalzen finden in der Färberei und Druckerei als Beizmittel Verwendung.

4). Das **Eisenchlorid** oder **Ferrichlorid** = Fe_2Cl_6 wird in fester Form durch Verbrennen von Eisen in trockenem Chlorgas gemäss der Gleichung:

$$2Fe + 3Cl_2 = Fe_2Cl_6$$

Eisen; Chlor; Eisenchlorid

und in Lösung erhalten, wenn man die wässerige Auflösung des Chlorürs mit Chlorgas sättigt oder die mit Salzsäure versetzte Lösung des Chlorürs einige Zeit an der Luft stehen lässt. In letzteren beiden Fällen verläuft seine Bildung im Sinne der Gleichungen:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = Fe_2Cl_6$$

Eisenchlorür; Chlor; Eisenchlorid

$$4FeCl_2 + 4HCl + O_2 = 2Fe_2Cl_6 + 2H_2O$$

Eisenchlorür; Chlorwasserstoffsäure; Sauerstoff; Eisenchlorid; Wasser

In trockener wasserfreier Form bildet es hexagonale sublimierbare Tafeln, welche im durchfallenden Licht granatrot, im auffallenden Licht metallisch grün erscheinen, leicht schmelzbar sind, an feuchter Luft äusserst schnell zerfliessen und in Wasser sowie Weingeist und Aether leicht löslich sind.

Aus seinen wässerigen konzentrierten Lösungen scheidet[1]) es sich in gelben wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung: $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ aus; in dieser Form schmilzt es bei 35°, zerfliesst an feuchter Luft und zerfällt beim Erhitzen seiner wässerigen Lösungen unter Bildung eines unlöslichen Rückstands von Ferrioxychlorid. Beim Glühen sublimiert es zum Teil als wasserfreies Chlorid, zum Teil wird es in (nicht flüchtiges) Eisenoxyd übergeführt[2]).

Es dient

a). zur Herstellung verschiedener Eisenpräparate,

b). in der Medizin als blutstillendes Mittel[3]),

[1]) Siehe Erkl. 1342.
[2]) „ die Erkl. 1343 und 1344.
[3]) „ Erkl. 1345.

neuer Lösungen als farblose Kristallmasse von der Zusammensetzung: $Fe_2Fl_6 + 9H_2O$.

Erkl. 1344. Chlor-, brom- und jodsaure Eisenoxydsalze sind durch doppelte Umsetzung dargestellt, jedoch nicht näher untersucht.

Erkl. 1345. Die Anwendung des Eisenchlorids als blutstillendes Mittel beruht auf der Eigenschaft desselben, selbst in geringen Mengen die Eiweissstoffe des Bluts zum Gerinnen zu bringen und so einen festen Ueberzug auf der blutenden Stelle zu erzeugen.

Erkl. 1346. Als Klärmittel vermag das Eisenchlorid aus dem Grunde zu wirken, da es in vielem Wasser gelöst langsam in Eisenoxydhydrat übergeht, welches sich in grossen Flocken ausscheidet und beim Niedersinken die in der betreffenden Flüssigkeit suspendierten Schmutzteilchen niederreisst.

Erkl. 1347. Wegen seiner nur schwach basischen Natur ist das Eisenoxyd nicht im stande, mit schwachen Säuren, wie schweflige Säure, Kohlensäure u. s. w. Salze zu bilden.

Erkl. 1348. Ausser dem neutralen schwefelsauren Eisenoxyd sind noch verschiedene basische Ferrisulfate bekannt, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisenhydroxyd gewonnen werden und aus wechselnden Mengen $Fe_2O_3 + SO_3$ bestehen.

Erkl. 1349. Von den sog. Eisenalaunen seien erwähnt:

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium =
$$Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O,$$

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammonium =
$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O.$$

Dieselben sind farblos, kristallisieren in Oktaedern und sind in Wasser leicht löslich.

Der Eisenammonalaun wird vielfach in den Färbereien an Stelle neutraler Eisenoxydsalze als Beizmittel benutzt.

Erkl. 1350. Neutrales orthophosphorsaures Eisenoxyd findet sich in der Natur als Bestandteil verschiedener Mineralien, namentlich des Phosphorits, des Raseneisensteins u. s. w.

Erkl. 1351. Die Eisenoxydsalze der übrigen Phosphorsäuren, sowie der Arsen-, Antimon- und Borsäuren sind durch Wechselzersetzung dargestellt worden, besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 1352. Das metakieselsaure Eisenoxyd $= Fe_2(SiO_3)_3$ findet sich natürlich in verschiedenen Mineralien, vor allem als Gemengteil mancher Silikate, z. B. der Granaten u. s. w.

c). als Klärmittel behufs Reinigung von Trink- und anderen Wassern [1]).

5). Das **schwefelsaure Eisenoxyd**, Eisenoxydsulfat oder Ferrisulfat [2]) $= Fe_2(SO_4)_3$, welches am einfachsten durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

dargestellt wird, hinterbleibt beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung zur Trockne als weisses wasserfreies, neutrales Salz, welches sich in Wasser langsam mit rotbrauner Farbe löst, in konzentrierter Schwefelsäure absolut unlöslich ist [3]). Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle bildet das Eisenoxydsulfat eine Reihe gut kristallisierender Doppelsulfate [4]) (sog. Eisenalaune).

5). Das **orthophosphorsaure Eisenoxyd** [5]), Eisenoxydorthophosphat oder Ferriphosphat $= Fe_2(PO_4)_2$ entsteht auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu den neutralen Lösungen der Eisenoxydsalze. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd z. B. scheidet es sich gemäss der folgenden Gleichung aus:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Dinatriumphosphat}}{2Na_2HPO_4} = \underset{\text{Orthophosphorsaures Eisenoxyd}}{Fe_2(PO_4)_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{2Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in stärkeren Säuren, z. B. Salz- und Schwefelsäure, leicht löst [6]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1346.
[2]) „ „ 1347.
[3]) „ „ 1348.
[4]) „ „ 1349.
[5]) „ die Erkl. 1350 und 1351.
[6]) „ Erkl. 1352.

III. Ueber das Chrom.

Symbol = Cr. Atomgewicht = 52,5. Vierwertig.

Frage 270. Wie wird metallisches Chrom gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das metallische Chrom[1]) lässt sich unter anderem darstellen[2]):

1). durch Glühen von Chromoxyd (Cr_2O_3) mit Kohle im Tiegel, wobei ersteres gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromoxyd}}{Cr_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff (Kohle)}}{3C} = \underset{\text{Chrom}}{Cr_2} + \underset{\text{Kohlenstoffmonoxyd}}{3CO}$$

unter Entwickelung von Kohlenmonoxyd reduziert wird;

2). durch Glühen von Chromsesquichlorid (Cr_2Cl_6) mit metallischem Kalium entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromsesquichlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Kalium}}{6K} = \underset{\text{Chrom}}{Cr_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl}$$

3). am praktischsten jedoch durch Zusammenschmelzen und Erhitzen von Chromsesquichlorid, Chlornatrium und überschüssigem Zink, wobei letzteres im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromsesquichlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Zink}}{3Zn} = \underset{\text{Chrom}}{Cr_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Chlorzink}}{3ZnCl_2}$$

das Chromchlorid zu Metall reduziert und gleichzeitig dasselbe auflöst, so dass beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure, welche das überschüssige Zink löst, und nach genügendem Auswaschen behufs Entfernung des Chlornatriums und des entstandenen Zinkchlorids metallisches Chrom — in kristallinischer Form — hinterbleibt.

Das metallische Chrom bildet ein metallglänzendes, graues, kristallinisches Pulver vom spezifischen Gewichte 6,7—6,8. Es übertrifft an Stärke den besten Stahl und schmilzt schwieriger als Platin. An der

Erkl. 1353. *Vauquelin* und *Klaproth* entdeckten fast zu gleicher Zeit (1797) in dem sog. roten sibirischen Bleispat, der nach späteren Untersuchungen als chromsaures Blei erkannt wurde, ein neues, bis dahin unbekanntes Element, welches wegen der verschiedenartigen meist intensiven Färbungen seiner Verbindungen als Chromium oder Chrom bezeichnet wurde (abgeleitet von dem griechischen χρῶμα, sprich chroma = Farbe).

Erkl. 1354. Das Chrom findet sich als solches nicht natürlich, dagegen kommen Verbindungen desselben zum Teil ziemlich häufig in der Natur vor. Am wichtigsten ist der Chromeisenstein, welcher eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul ($Cr_2O_3 + FeO = Cr_2O_4Fe$) darstellt und namentlich im Ural, Schweden, Nordamerika, Ungarn u. s. w. gefunden wird. Dahin gehört auch das Rotbleierz ($PbCrO_4$), welches in Sibirien vielfach vorkommt. Chromverbindungen bilden ferner einen mehr oder weniger wesentlichen Bestandteil verschiedener Mineralien wie des Vauquelinits, einer Doppelverbindung von basisch-chromsaurem Kupfer und Blei = $CuPb_2Cr_2O_9$, einiger Augite, Olivine, Glimmer u. s. w. Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Färbung der Smaragden durch einen wenn auch nur geringen Gehalt desselben an Chromoxyd bedingt sein soll (vgl. Erkl. 1073).

Erkl. 1355. Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung der Chromverbindungen dient der obengenannte Chromeisenstein, aus welchem fast ausschliesslich Kaliumdichromat = $K_2Cr_2O_7$ zunächst gewonnen wird und zwar nach folgendem Verfahren: Der gepulverte Chromeisenstein (das „Chromeisenerz") wird mit gebranntem Kalk gemengt und in Flammenöfen unter fortwährendem Umrühren in einem Luftstrome geglüht. Gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromeisenstein (Chromeisenerz)}}{4Cr_2O_4Fe} + \underset{\text{Calciumoxyd (gebrannter Kalk)}}{8CaO} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{7O_2} = \underset{\text{Chromsaures Calcium}}{8CaCrO_4} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{2Fe_2O_3}$$

entsteht hierbei unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft ein Gemenge von chromsaurem Calcium und Eisenoxyd. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Eisenoxyd infolge

[1]) Siehe Erkl. 1353.
[2]) „ die Erkl. 1354 und 1355.

der hohen zum Glühen angewandten Temperatur nicht löst, während das chromsaure Calcium entsprechend der Gleichung:

$$2CaCrO_4 + H_2SO_4 = CaCr_2O_7 + CaSO_4 + H_2O$$

Chromsaures Calcium	Schwefelsäure	Dichromsaures Calcium	Schwefelsaures Calcium (Gips)	Wasser

unter Abscheidung von unlöslichem Calciumsulfat (Gips) als dichromsaures Calcium (Calciumdichromat) in Lösung geht. Das so erhaltene Calciumdichromat führt man darauf in Lösung mittelst Pottasche in Kaliumdichromat über, welches man nach dem Abfiltrieren des kohlensauren Kalkes durch Eindampfen und Umkristallisieren leicht rein erhält:

$$CaCr_2O_7 + K_2CO_3 = K_2Cr_2O_7 + CaCO_3$$

Calciumdichromat	Kohlensaures Kalium	Kaliumdichromat	Kohlensaures Calcium

Luft oxydiert es sich beim Erhitzen zu Chromoxyd, beim Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre verbrennt es mit hellem Licht. Während es von Salpetersäure nicht angegriffen wird, ist es in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Bildung von Chromchlorid bezw. Chromisulfat löslich.

Frage 271. Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Chroms anzuführen?

Antwort. Aehnlich dem Eisen vermag das Chrom 3 Reihen von Verbindungen zu bilden:

1). Chromoxydul- oder Chromoverbindungen, die das zweiwertige Einzelatom $= Cr$ enthalten,

2). Chromoxyd- oder Chromiverbindungen, in welchen das sechswertige Doppelatom $= Cr_2$ vorkommt,

3). Verbindungen der Chromsäure, welche sich von der hypothetischen Chromsäure (H_2CrO_4) resp. von sogen. Polychromsäuren ableiten.

Frage 272. Welche Chromoxydulverbindungen sind von Wichtigkeit, was ist hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften bemerkenswert?

Erkl. 1356. Chromoxydul (CrO) ist nicht bekannt.

Erkl. 1357. Das trockene Chromoxydulhydrat $= Cr(OH)_2$ wird von konzentrierten Säuren langsam aufgelöst, indem sich unter Abscheidung von metallischem Chrom Oxydsalz bildet. Salzsäure reagiert z. B. gemäss der folgenden Gleichung:

$$3Cr(OH)_2 + 6HCl = Cr_2Cl_6 + Cr + 6H_2O$$

Chromoxydulhydrat	Chlorwasserstoffsäure	Chromchlorid	Chrom	Wasser

Erkl. 1358. Chromoxydulsalze sind nur in geringer Zahl bekannt und auch wenig untersucht, da dieselben äusserst unbeständig sind.

Antwort. Von praktischer Wichtigkeit sind die folgenden Chromoxydul- oder Chromoverbindungen:[1])

a). Chromhydroxydul oder Chromohydroxyd . . $= Cr(OH)_2$,

b). Chromchlorür . . . $= CrCl_2$,

c). Schwefelsaures Chromoxydul oder Chromosulfat . . . . . $= CrSO_4$.

1). Das **Chromhydroxydul**, Chromoxydulhydrat[2]) oder Chromohydroxyd $= Cr(OH)_2$ scheidet sich auf Zusatz der Alkalien zu einer wässerigen Chromchlo-

[1]) Siehe Erkl. 1356.
[2]) „ „ 1357.

Sie besitzen rote oder blaue Farbe und lösen sich leicht im Wasser. In Lösung absorbieren sie energisch Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft und vermögen auch andere Gase aufzunehmen, z. B. Stickoxyd.

Erkl. 1359. Von den Haloidsalzen des Chromoxyduls ist noch das Bromür = $CrBr_2$ dargestellt worden. Dasselbe entsteht durch Ueberleiten von Wasserstoff über Chrombromid im Sinne der Gleichung:

$$Cr_2Br_6 + H_2 = 2CrBr_2 + 2HBr$$

Chrombromid, Wasserstoff, Chrombromür, Bromwasserstoff

oder beim Glühen von metallischem Chrom in einem Strome dampfförmigen Broms gemäss der Gleichung:

$$Cr + Br_2 = CrBr_2$$

Chrom, Brom, Chrombromür

Das so erhaltene (wasserfreie) Bromür ist weiss, färbt sich beim Erhitzen gelb und ist mit blauer Farbe in Wasser löslich. Von Interesse ist die Eigenschaft seiner Lösungen, grosse Mengen Chromchlorid aufzulösen; es verhält sich in dieser Hinsicht wie das Chromchlorür.

Erkl. 1360. Die Existenz eines Chromjodürs = CrJ_2 ist zweifelhaft.

Erkl. 1361. Das schwefelsaure Chromoxydul = $CrSO_4 + 7H_2O$ ist mit dem schwefelsauren Eisenoxydul (Eisenvitriol) = $FeSO_4 + 7H_2O$ isomorph.

Erkl. 1362. Von den übrigen Chromoxydulsalzen, die am einfachsten durch doppelte Umsetzung aus Chromchlorürlösungen gewonnen werden, seien noch die folgenden, namentlich hinsichtlich der verschiedenartigen Färbungen, erwähnt:

a). Schwefligsaures Chromoxydul . . . . . = $CrSO_3$ rot,

b). Orthophosphorsaures Chromoxydul . . . = $Cr_3(PO_4)_2$ blau,

c). Kohlensaures Chromoxydul . . . . . = $CrCO_3$ rot.

rürlösung am besten bei Luftabschluss, aus entsprechend der Gleichung:

$$CrCl_2 + 2KOH = Cr(OH)_2 + 2KCl$$

Chromchlorür, Kaliumhydroxyd, Chromoxydulhydrat, Chlorkalium

Es bildet einen gelben Niederschlag, welcher wegen seiner Unbeständigkeit in einem indifferenten Gase (Wasserstoff z. B.) getrocknet werden muss und in diesem (trockenen) Zustande von Säuren nur schwierig gelöst wird. Das feuchte Pulver verwandelt sich äusserst schnell an der Luft in braunes Oxyduloxyd, dessen Bildung unter Freiwerden von Wasserstoff im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$3Cr(OH)_2 = Cr_3O_4 + 2H_2O + H_2$$

Chromoxydulhydrat, Chromoxyduloxyd, Wasser, Wasserstoff

Beim Glühen entsteht Chromoxyd entsprechend der Gleichung:

$$2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2$$

Chromoxydulhydrat, Chromoxyd, Wasser, Wasserstoff

2). Das **Chromchlorür**[1]) oder Chromochlorür = $CrCl_2$ wird am einfachsten durch Ueberleiten von Wasserstoff über zum schwachen Glühen erhitztes Chromhexachlorid erhalten. Seine Bildung verläuft dabei im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Cr_2Cl_6 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$$

Chromhexachlorid, Wasserstoff, Chromchlorür, Chlorwasserstoff

Dasselbe[2]) stellt ein weisses, seidenglänzendes, aus Nadeln bestehendes Pulver dar, welches bei Luftabschluss leicht schmilzt und zu einer farblosen strahligen Masse erstarrt. Es ist zwar ohne Zersetzung, aber äusserst schwer flüchtig. Von ausgekochtem d. i. luftfreiem Wasser wird es unter Wärmeentwickelung zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, die in Berührung mit der atmosphärischen Luft fast momentan grüne Farbe annimmt, indem das Chlorür unter Sauerstoffaufnahme in Chromioxychlorid übergeht[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1358.
[2]) „ die Erkl. 1359 und 1360.
[3]) „ Erkl. 1358.

Erkl. 1363. Für die Lösungen der Chromoxydulsalze gelten die folgenden allgemeinen Reaktionen: In blauer Chromchlorürlösung entsteht

1). auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge unlösliches braunes Hydroxydul:

$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2 + 2NaCl$$

$CrCl_2$	$2NaOH$	$Cr(OH)_2$	$2NaCl$
Chromchlorür	Natriumhydroxyd	Chromoxydulhydrat	Chlornatrium

2). beim Vermischen mit Salmiakgeist ein himmelblauer Niederschlag von basischem Salz, dessen Zusammensetzung jedoch nicht sicher ist;

3). auf Zusatz von schwefligsaurem Kalium schwer lösliches rotes Chromosulfit:

$$CrCl_2 + K_2SO_3 = CrSO_3 + 2KCl$$

$CrCl_2$	K_2SO_3	$CrSO_3$	$2KCl$
Chromchlorür	Schwefligsaures Kalium	Schwefligsaures Chromoxydul	Chlorkalium

4). durch Umsetzung mit Alkalikarbonat Abscheidung von gelbem oder grünem Chromokarbonat:

$$CrCl_2 + Na_2CO_3 = CrCO_3 + 2NaCl$$

$CrCl_2$	Na_2CO_3	$CrCO_3$	$2NaCl$
Chromchlorür	Kohlensaures Natrium	Kohlensaures Chromoxydul	Chlornatrium

5). beim Vermischen mit Dinatriumphosphatlösung blaues phosphorsaures Chromoxydul:

$$3CrCl_2 + 2Na_2HPO_4 = Cr_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl$$

$3CrCl_2$	$2Na_2HPO_4$	$Cr_3(PO_4)_2$	$4NaCl$	$2HCl$
Chromchlorür	Dinatriumphosphat	Orthophosphorsaures Chromoxydul	Chlornatrium	Chlorwasserstoff

Das Chromchlorür findet als Absorptionsmittel für Sauerstoff in der Gasanalyse Anwendung.

3). Das **schwefelsaure Chromoxydul**[1]) oder Chromosulfat $= CrSO_4$, welches sich beim Auflösen von metallischem Chrom in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$Cr + H_2SO_4 = Cr(SO_4) + H_2$$

Cr	H_2SO_4	$Cr(SO_4)$	H_2
Chrom	Schwefelsäure	Schwefelsaures Chromoxydul	Wasserstoff

bildet, kristallisiert aus seinen wässerigen Lösungen in wasserhaltigen blauen Kristallen von der Zusammensetzung: $CrSO_4 + 7H_2O$. In luftfreiem (ausgekochtem) Wasser löst es sich unverändert mit blauer Farbe auf, welche bei Luftzutritt, wie es für alle Chromoxydulsalze charakteristisch ist, grün wird, indem im vorliegenden Falle das Oxydulsulfat unter Sauerstoffaufnahme in basisches Oxydsulfat verwandelt wird[2]):

$$4CrSO_4 + O_2 = 2Cr_2O(SO_4)_2$$

$4CrSO_4$	O_2	$2Cr_2O(SO_4)_2$
Schwefelsaures Chromoxydul	Sauerstoff	Basisch-schwefelsaures Chromoxyd

[1]) Siehe Erkl. 1361.
[2]) „ die Erkl. 1362 und 1363.

Frage 273. Was ist über die wichtigeren Chromoxydverbindungen hinsichtlich derer Gewinnung und ihrer Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von den Chromoxydverbindungen besitzen die folgenden allgemeine Wichtigkeit:

a). Chromoxyd . . . $= Cr_2O_3$,
b). Chromoxydhydrat . $= Cr_2(OH)_6$,
c). Salpetersaures Chromoxyd . . . . . $= Cr_2(NO_3)_6$,
d). Chromsesquichlorid $= Cr_2Cl_6$,
e). Schwefelsaures Chromoxyd . . . . . $= Cr_2(SO_4)_3$.

1). Das **Chromoxyd**,[1]) Chromioxyd oder Chromsesquioxyd $= Cr_2O_3$ bildet sich ganz allgemein beim Glühen aller anderen Chromoxyd- und Chromhydroxydverbindungen. Aus dem Chromoxydhydrat z. B. entsteht es gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 1364.

Erkl. 1364. Das Chromoxyd kommt in Verbindung mit Eisenoxydul natürlich vor als Chromeisenstein ($Cr_2O_3 + FeO$ oder Cr_2O_4Fe). Aus diesem Mineral wird es jedoch im allgemeinen nicht direkt dargestellt, da ersteres, wie bereits in Erkl. 1355 angegeben, immer auf dichromsaures Kalium verarbeitet wird, welches dann zur Gewinnung von Chromoxyd (Glühen mit Schwefel) verwandt wird.

Neben chromsaurem Kalium (K_2CrO_4) bildet sich das Chromoxyd auch beim Glühen von dichromsaurem Kalium ohne Zusatz von Schwefel, wobei Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung stattfindet:

$$4K_2Cr_2O_7 = 2Cr_2O_3 + 4K_2CrO_4 + 3O_2$$

$4K_2Cr_2O_7$	$2Cr_2O_3$	$4K_2CrO_4$	$3O_2$
Dichromsaures Kalium	Chromoxyd	Chromsaures Kalium	Sauerstoff

Vollständige Umwandlung des dichromsauren Kaliums findet statt beim Ueberleiten von Chlor-

wasserstoffgas über bis zur Rotglut erhitztes dichromsaures Salz entsprechend der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl = Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + 3Cl_2$$

Dichromsaures Kalium, Chlorwasserstoff, Chromoxyd, Chlorkalium, Wasser, Chlor

Erkl. 1365. Um das in Wasser und Säuren unlösliche geglühte oder kristallisierte Chromoxyd in lösliche Form überzuführen, muss es, nachdem dasselbe fein pulverisiert worden ist, mit saurem Kalium- oder Natriumsulfat verschmolzen werden. Gemäss der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + 6KHSO_4 = Cr_2K_2(SO_4)_4 + 2K_2SO_4 + 3H_2O$$

Chromoxyd, Saures schwefelsaures Kalium, Schwefelsaures Chromoxydkalium, Schwefelsaures Kalium, Wasser

entsteht hierbei neben Kaliumsulfat und Wasser lösliches schwefelsaures Chromoxydkalium = $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$.

Erkl. 1366. Das kristallisierende Chromoxyd ist isomorph mit Korund.[1])

Erkl. 1367. Vermöge seiner bedeutenden Härte vermag das Chromoxyd in kristallisierter Form Glas zu ritzen.

Erkl. 1368. Ausser dem Chromihexahydrat = $Cr_2(OH)_6$ und dem Chromidihydrat = $Cr_2O_2(OH)_2$ existiert noch das Chromitetrahydrat = $Cr_2O(OH)_4$, welches durch Glühen eines Gemisches von 1 Teil dichromsaurem Kalium und 3 Teilen Borsäure erhalten wird. Hierbei bildet sich zunächst entsprechend der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 16H_3BO_3 = Cr_2(B_4O_7)_3 + K_2B_4O_7 + 24H_2O + O_3$$

Dichromsaures Kalium, Borsäure, Pyroborsaures Chrom, Pyroborsaures Kalium, Wasser, Sauerstoff

unter Entwickelung von Sauerstoff neben Kaliumpyroborat pyroborsaures Chrom. Dieses wird aber, wenn die Schmelze mit Wasser behandelt wird, gemäss der Gleichung:

$$Cr_2(B_4O_7)_3 + 20H_2O = Cr_2O(OH)_4 + 12H_3BO_3$$

Pyroborsaures Chrom, Wasser, Chromtetrahydrat, Orthoborsäure

in unlösliches Chromtetrahydrat verwandelt, neben welchem lösliche Orthoborsäure entsteht.

Das so gewonnene Tetrahydrat bildet ein grünes Pulver, besitzt obige Zusammensetzung und findet unter der Bezeichnung: Guignets Grün als Malerfarbe vielfache Anwendung. Dasselbe besitzt den Vorzug, äusserst beständig zu

[1]) Siehe Erkl. 1001.

$$Cr_2(OH)_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Chromoxydhydrat, Chromoxyd, Wasser

Es lässt sich ferner aus den dichromsauren Salzen durch Glühen mit Schwefel gewinnen, indem dieser das betreffende Chromat, z. B. dichromsaures Kalium ($K_2Cr_2O_7$), entsprechend der Gleichung:

$$4K_2Cr_2O_7 + 8S = 4Cr_2O_3 + 2K_2SO_4 + 2K_2S + 4SO_2$$

Dichromsaures Kalium, Schwefel, Chromoxyd, Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfid, Schwefeldioxyd

unter Bildung von Kaliumsulfat, Kaliumsulfid und unter Freiwerden von Schwefeldioxyd in Chromoxyd überführt, welches nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser in reiner Form zurückbleibt.

Dasselbe bildet entweder ein grünes, amorphes Pulver oder eine aus hexagonalen Rhomboedern bestehende schwarzgrüne Masse von bedeutender Härte und dem spezifischen Gewichte 5,2. Beide Modifikationen sind in Säuren fast unlöslich und schmelzen erst beim Glühen im Knallgasgebläse [1]). Es besitzt ferner die charakteristische Eigenschaft [2]), schmelzenden Silikaten eine sehr beständige und ausgezeichnet schöne grüne (smaragdgrüne) Farbe zu erteilen, worauf seine Anwendung als Farbmittel für Glas und Porzellan beruht.

2). Das **Chromoxydhydrat** [3]), Chromihydrat oder Chromihexahydrat = $Cr_2(OH)_6$ entsteht auf Zusatz von Salmiakgeist zu den Lösungen der Chromoxydsalze, z. B. Chromoxydsulfat, gemäss der Gleichung:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 + H_2O) = Cr_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4$$

Schwefelsaures Chromoxyd, Salmiakgeist, Chromoxydhydrat, Schwefelsaures Ammonium

Es scheidet sich als hellblauer Niederschlag aus, welcher 4 Molekule Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1365.
[2]) „ die Erkl. 1366 und 1367.
[3]) „ „ „ 1368.

sein, indem es z. B. selbst von kochender Salzsäure fast gar nicht gelöst wird. Beim Erhitzen wird es braun.

Erkl. 1368. Aehnlich dem Chromitetrahydrat ist auch das Dihydrat = $Cr_2O_2(OH)_2$ gegen Säuren äusserst beständig, indem es in verdünnter Salzsäure absolut unlöslich ist.

Erkl. 1369. Von Interesse ist die Existenz einer Zahl von Metallverbindungen, welche durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Metall aus dem genannten Dihydrat entstanden gedacht werden können. Ausser dem Chromeisenstein, welchem man die Formel: $Cr_2O_2(O_2Fe) = Cr_2O_3 + FeO$ zuschreiben kann, sind noch die analoge Zinkverbindung = $Cr_2O_2(O_2Zn)$ bekannt. Dieselben entstehen allgemein beim Zusammenschmelzen der entsprechenden Oxyde in molekularen Mengen unter Zusatz von Bortrioxyd (als Flussmittel), werden Chromite genannt und entsprechen völlig den Aluminaten[1].

Erkl. 1370. Für die Chromoxydsalze gelten allgemein folgende Reaktionen. In einer Lösung von Chromhexachlorid z. B., die sich durch Auflösen von Chromhexahydrat in heisser verdünnter Salzsäure leicht herstellen lässt, bewirkt:

1). Natrium- oder Kaliumhydroxyd einen grünlichen Niederschlag von Chromhydroxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromhexachlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6\,NaOH} = \underset{\text{Chromhexahydrat}}{Cr_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl}$$

Derselbe ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, wird beim Kochen jedoch wieder abgeschieden.

2). Ammoniumhydroxyd blaugrüne Fällung von Hexahydrat, das sich im überschüssigen Reagens langsam mit rubinroter Farbe auflöst:

$$\underset{\text{Chromhexachlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{6\,(NH_3+H_2O)} = \underset{\text{Chromhexahydrat}}{Cr_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorammonium}}{6\,NH_4Cl}$$

3). Ammoniumhydrosulfid einen schmutzig graugrünen Niederschlag von Oxydhydrat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromhexachlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Ammoniumhydrosulfid}}{6\,NH_4SH} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} = \underset{\text{Chromhexahydrat}}{Cr_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorammonium (Salmiak)}}{6\,NH_4Cl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{6\,H_2S}$$

4). In Wasser suspendiertes fein gepulvertes Baryumkarbonat erst nach längerem Stehen und häufigerem Schütteln eine Fällung von blaugrünem Hexahydrat gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 1009.

enthält und beim längeren Stehenlassen über Schwefelsäure kristallwasserfrei wird. In Salmiakgeist ist es nur schwer mit rubinroter Farbe löslich, löst sich dagegen leicht in überschüssiger Kali- oder Natronlauge zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, fällt jedoch beim Kochen solcher alkalischen Lösungen wieder aus. Von Säuren wird es unter Bildung von Oxydsalzen gelöst, so geht es z. B. beim Behandeln mit Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromoxydhydrat}}{Cr_2(OH)_6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Chromoxyd}}{Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

in (lösliches) schwefelsaures Chromoxyd (Chromoxydsulfat) über. Beim Erhitzen verwandelt sich das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Hydrat gegen 200° unter Verlust von 2 Molekulen Wasser gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromoxydhydrat (Chromhexahydrat)}}{Cr_2(OH)_6} = \underset{\text{Chromidihydrat}}{Cr_2O_2(OH)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

in graues Chromidihydrat[1]), das bei stärkerem Erhitzen weiter Wasser verliert und sich in Chromoxyd verwandelt:

$$\underset{\text{Chromidihydrat}}{Cr_2O_2(OH)_2} = \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

3). Das **salpetersaure Chromoxyd**, Chromoxydnitrat oder Chrominitrat[2]) = $Cr_2(NO_3)_6$ wird in Lösung durch Erwärmen von Chromoxydhydrat mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure erhalten, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Chromoxydhydrat}}{Cr_2(OH)_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Chromoxyd}}{Cr_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

Die so entstehende, in der Hitze grüne Lösung wird beim Erkalten violett und gleichzeitig scheidet sich das Oxydnitrat

[1]) Siehe Erkl. 1369.
[2]) „ die Erkl. 1370 und 1371.

$$Cr_2Cl_6 + 3BaCO_3 + 3H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3BaCl_2 + 3CO_2$$

Chromhexachlorid, Barymkarbonat, Wasser, Chromhexahydrat, Chlorbaryum, Kohlendioxyd

Erkl. 1371. Die Chromi- oder Chromoxydsalze, welche sich von dem Hexahydrat = $Cr_2(OH)_6$ ableiten, vermögen in zwei von einander verschiedenen Modifikationen vorzukommen, indem die konzentrierten Lösungen bald tiefrot, bald rein grün gefärbt sind, wobei die grünen Lösungen beim Erhitzen rot gefärbt, also in Lösungen der roten Modifikation verwandelt werden.

Löst man z. B. Chromhydroxyd in konzentrischer Schwefelsäure, so entsteht zunächst eine grüne Lösung, die sich bei längerem Stehen rotviolett färbt und schliesslich violettgefärbtes, in Alkohol schwer lösliches Salz abscheidet, welches die Zusammensetzung: $Cr_2(SO_4)_3 + 15H_2O$ besitzt, also neutrales wasserhaltiges Salz darstellt.

Da nun wässerige Auflösungen dieses roten Salzes beim Erhitzen grüne Farbe annehmen, beim Eindampfen aber nicht neutrales grün gefärbtes, sondern basisches grün gefärbtes, in Alkohol leicht lösliches Salz zurückbleibt, mithin beim Kochen der wässerigen neutralen Salzlösung Spaltung des neutralen (roten) Salzes in freie Säure und basisches Salz stattgefunden haben muss, so ist das Auftreten der zweiten grün gefärbten Modifikation vielleicht durch vorübergehende Bildung von basischem Salz zu erklären. Erwähnt sei, dass die obige grün gefärbte, basisches Salz enthaltende Lösung bei längerem Stehen wieder rote Farbe unter Bildung von neutralem Salz annimmt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch das salpetersaure Chromoxyd, sowie das Chromoxydkaliumsulfat (der Chromalaun) u. s. w. in ihren wässerigen Lösungen.

Erkl. 1372. Neutrales kohlensaures Chromoxyd = $Cr_2(CO_3)_3$ ist nicht bekannt. Beim Vermischen der Chromoxydsalzlösungen mit Soda- oder Pottaschelösung scheidet sich basisch-wasserhaltiges Karbonat aus entsprechend der Gleichung:

$$Cr_2(NO_3)_6 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O = Cr_2(OH)_2(CO_3)_2 + H_2O + 6NaNO_3 + CO_2$$

Salpetersaures Chromoxyd, Kohlensaures Natrium, Wasser, Wasserhaltiges basisch-kohlensaures Chromoxyd, Salpetersaures Natrium, Kohlendioxyd

Dasselbe verliert beim Trocknen die Hälfte seines Kohlendioxyds unter Bildung von stärker basischem Salz gemäss der Gleichung:

$$Cr_2(OH)_2(CO_3)_2 + H_2O = Cr_2(OH)_4(CO_3) + CO_2$$

Zweidrittelgesättigtes basisch-kohlensaures Chromoxyd, Wasser, Drittelgesättigtes basisch-kohlensaures Chromoxyd, Kohlendioxyd

in purpurfarbenen Prismen von der Zusammensetzung: $Cr_2(NO_3)_6 + 18H_2O$ aus. Dieselben schmelzen bei 36,5° zu einer grünen Flüssigkeit und sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim heftigen Glühen wird das Chrominitrat entsprechend der Gleichung:

$$Cr_2(NO_3)_6 = Cr_2O_3 + 3N_2O_5$$

Salpetersaures Chromoxyd, Chromoxyd, Stickstoffpentoxyd

in Chromoxyd unter Entwickelung von Stickstoffpentoxyd verwandelt [1]).

4). Das **Chromchlorid**, Chromhexa- oder Chromsesquichlorid = Cr_2Cl_6 wird in ähnlicher Weise wie Aluminiumchlorid (Al_2Cl_6) durch Glühen eines Gemenges von Aluminiumoxyd (Thonerde) und Kohle in einem Strome gut getrockneten Chlors erhalten. Dabei bildet es sich im Sinne der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = Cr_2Cl_6 + 3CO$$

Chromoxyd, Kohlenstoff (Kohle), Chlor, Chromhexachlorid, Kohlenstoffmonoxyd

Das entstandene Chlorid sublimiert bei der hohen Temperatur (Rotglut) in der Chloratmosphäre in glänzenden violetten oder pfirsichblutroten Blättchen, welche beim Erhitzen an der Luft entsprechend der Gleichung:

$$2Cr_2Cl_6 + 3O_2 = 2Cr_2O_3 + 6Cl_2$$

Chromsesquichlorid, Sauerstoff, Chromoxyd, Chlor

unter Abgabe von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff in (grünes) Chromoxyd übergeht. In reinem Wasser löst [2]) es sich nur als äusserst feines Pulver nach recht langem Kochen zu einer grünen Lösung. Von Säuren wird es gar nicht und von Alkalien nur sehr schwer angegriffen. Aus seinen wässerigen Lösungen, die durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$Cr_2(OH)_6 + 6HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O$$

Chromoxydhydrat, Chlorwasserstoffsäure, Chromhexachlorid, Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1372.
[2]) „ „ 1373.

Erkl. 1373. Während das reine wasserfreie Chromhexachlorid in Wasser ziemlich schwer löslich ist, löst es sich äusserst leicht in einer selbst stark verdünnten Lösung von Chromchlorür[1]), Zinnchlorür, Kupferchlorür u. s. w.

Erkl. 1374. Chromhexabromid = Cr_2Br_6 entsteht analog dem Chlorid beim Glühen von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von Bromdampf. Es bildet schwarze metallglänzende Schüppchen, ist in Wasser fast unlöslich, in selbst stark verdünnter Chrombromürlösung leicht löslich, verwandelt sich beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre in weisses Bromür und geht beim Erhitzen an der Luft in Oxyd über. Es gleicht somit völlig dem Hexachlorid.

Das Chromhexajodid = Cr_2J_6 verhält sich ganz ähnlich.

Das Chromhexafluorid = Cr_2Fl_6, welches beim Eindampfen einer Auflösung von Chromoxydhydrat in wässeriger Flusssäure erhalten wird, bildet grüne wasserhaltige, in Wasser leicht lösliche Kristalle, die, ohne Zersetzung zu erleiden, getrocknet werden können, in dieser Form jedoch nur schwer in Wasser löslich sind. Bei Glühhitze schmilzt es und verdampft langsam.

Ausser diesem, dem Chlorid, Bromid und Jodid entsprechenden Fluorid existiert noch die doppelt so viel Fluor enthaltende Fluorverbindung von der Zusammensetzung: $CrFl_6$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen eines fein pulverisierten Gemisches von chromsaurem Blei und Flussspat mit konzentrierter Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromsaures Blei}}{PbCrO_4} + \underset{\text{Fluorcalcium (Flussspat)}}{3\,CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,H_2SO_4} = \underset{\text{Chromdodekafluorid}}{CrFl_6} + \underset{\text{Schwefelsaures Blei}}{PbSO_4} + \underset{\text{Schwefelsaures Calcium}}{3\,CaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Dieses Fluorid entweicht bei obiger Reaktion als rotes, furchtbar stechendes, nur schwer kondensierbares Gas, welches an feuchter Luft unter Auftreten dicker gelber Nebel (herrührend von Fluorwasserstoff) gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromdodekafluorid}}{CrFl_6} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Chromsäureanhydrid}}{CrO_3} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{6\,HFl}$$

in Chromsäureanhydrid unter Bildung von Fluorwasserstoff zerfällt.

Erkl. 1375. Basisch-schwefelsaure Chromoxydsalze lassen sich allgemein auf Zusatz von solchen für Bildung von Chromhexahydrat ungenügenden Mengen Alkalilauge zu der Lösung von neutralem Chromisulfat gewinnen. Auf diese Weise sind dargestellt:

a). $Cr_2O(SO_4)_2$ = Chromidisulfat,

b). $Cr_2O_2(SO_4)$ = Chromimonosulfat,

und ihre Bildung verläuft im Sinne der Gleichungen:

[1]) Siehe Erkl. 1359.

gewonnen werden, scheidet es sich beim Eindampfen in Form einer nadelförmig kristallisierenden, sehr zerfliesslichen und leicht löslichen Masse als zwölffach gewässertes Salz = $Cr_2Cl_6 + 12\,H_2O$ aus. Letzteres geht gegen 100° unter Verlust der Hälfte seines Kristallwassers in sechsfach gewässertes Salz = $Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O$ über, während es bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Chlorwasserstoffgas in Oxychloride von verschiedener Zusammensetzung, zuletzt in Chromoxyd übergeht, so dass es nicht gelingt, aus dem wasserhaltigen Chlorid das wasserfreie Salz darzustellen. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich auch das wasserfreie Chlorid vollständig in grünes Chromoxyd und beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre wird es in Chlorür $CrCl_2$ verwandelt.

Das Chromchlorid vermag mit den Alkalichloriden und einigen anderen Chloriden Doppelsalze zu bilden, die indessen nicht eingehender untersucht sind[1]).

5). Das **schwefelsaure Chromoxyd,** Chromi- oder Chromoxydsulfat = $Cr_2(SO_4)_3$ entsteht beim Auflösen von Chromoxydhydrat in konzentrierter Schwefelsäure, indem die anfänglich grüne Lösung langsam violette Farbe annimmt und eine violette Kristallmasse zur Abscheidung gelangt, welche nach dem Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Alkohols das wasserhaltige achtzehnfach gewässerte Salz = $Cr_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$ darstellt. Letzteres kristallisiert, in der angegebenen Weise erhalten, in schönen blauen Oktaedern vom spezifischen Gewicht 1,7—1,8. In kaltem Wasser ist es unzersetzt löslich, während beim Erhitzen seiner (violetten) wässerigen Lösungen Zersetzung eintritt, indem letztere grüne Farbe annehmen, welche durch einen Zerfall des neutralen Oxydsulfats in freie Säure und basisches Sulfat[2]) bedingt wird, andererseits verwandeln sich die grünen, freie Säure und basisches Oxydsulfat enthaltenden Lösungen beim längeren Stehen wieder in

[1]) Siehe Erkl. 1374.
[2]) „ „ 1375.

$$\underset{\substack{\text{Neutrales}\\\text{schwefelsaures}\\\text{Chromoxyd}}}{Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{hydroxyd}}}{2KOH} = \underset{\substack{\text{Chromi-}\\\text{disulfat}}}{Cr_2O(SO_4)_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{saures}\\\text{Kalium}}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\substack{\text{Neutrales}\\\text{schwefelsaures}\\\text{Chromoxyd}}}{Cr_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{hydroxyd}}}{4KOH} = \underset{\substack{\text{Chromimono-}\\\text{sulfat}}}{Cr_2O_2(SO_4)} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{saures}\\\text{Kalium}}}{2K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Erkl. 1376. Beim Auflösen von Chromhexahydrat in mässig verdünnter Schwefelsäure resultiert eine grüne Lösung, welche beim Eindampfen nicht neutrales Salz, sondern grünes basisches Salz von der Zusammensetzung: $Cr_2O(SO_4)_2$ hinterlässt, das sich gemäss der folgenden Gleichung gebildet hat:

$$\underset{\substack{\text{Chromhexa-}\\\text{hydrat}}}{Cr_2(OH)_6} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{säure}}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Chromidisulfat}}{Cr_2O(SO_4)_2} + \underset{\text{Wasser}}{5H_2O}$$

Erkl. 1377. Von den Chromalaunen sei der Chromkaliumalaun, das Chromoxydkaliumsulfat von der Formel: $Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, erwähnt. Ausser beim Vermischen und Eindampfen wässeriger Lösungen von schwefelsaurem Chromoxyd und Kaliumsulfat lässt sich dieses Doppelsulfat (weit bequemer) durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von dichromsaurem Kalium gewinnen, wobei es sich gemäss der folgenden Gleichung bildet:

$$\underset{\substack{\text{Dichrom-}\\\text{saures}\\\text{Kalium}}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{säure}}}{H_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{dioxyd}}}{3SO_2} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Chromoxydkalium}\\\text{(Chromkaliumalaun)}}}{Cr_2K_2(SO_4)_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Der Chromkaliumalaun kristallisiert in grossen dunkelvioletten Oktaedern von der Zusammensetzung: $Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. In Wasser löst sich derselbe ziemlich schwer zu einer violett gefärbten Lösung, welche bei 80° grüne Farbe annimmt und beim darauffolgenden Eindampfen grünes amorphes, sehr schwer lösliches wasserärmeres Chromoxydkaliumsulfat hinterlässt.

Der Chromnatriumalaun $= Cr_2Na_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ unterscheidet sich von der analogen Kaliumverbindung durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser, vermöge welcher derselbe nur äusserst schwer zum Kristallisieren gebracht werden kann.

Erkl. 1378. Die phosphorsauren Chromoxydsalze, welche gleichfalls dargestellt, aber ohne praktische Bedeutung sind, besitzen grüne Farbe und entsprechen völlig denen des Aluminiums. Chromoxydsilikate, welche häufiger, aber immer nur in geringen Mengen in anderen Silikaten vorkommen, sind gleichfalls grün gefärbt und

die violetten Lösungen des neutralen Salzes.

Beim Erhitzen verliert das wasserhaltige Sulfat allmählich sein Kristallwasser. Während es beim Trocknen an der Luft im Sonnenlichte nur noch 5 oder 6 Molekule Wasser enthält, verliert es den grössten Teii gegen 280° (am besten in einer Kohlendioxydatmosphäre) und die letzten Spuren bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur, so dass wasserfreies Salz $= Cr_2(SO_4)_3$ zurückbleibt. Dieses entsteht gleichfalls beim Eindampfen einer Auflösung von Chromoxydhydrat in überschüssiger konzentrierter[1]) Schwefelsäure bis zum Entweichen der überschüssigen Schwefelsäure, wobei das wasserfreie Salz in Form eines rötlichen Pulvers aus der überschüssigen Schwefelsäure sich abscheidet. Dasselbe ist in Wasser, Säuren, selbst Königswasser, Ammoniak ganz löslich, wird von kohlensaurem Alkali selbst beim Kochen nur wenig, leicht erst von Aetzalkalien zersetzt; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Chromoxyd:

$$\underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Chromoxyd}}}{2Cr_2(SO_4)_3} = \underset{\text{Chromoxyd}}{2Cr_2O_3} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{dioxyd}}}{6SO_2} + \underset{\substack{\text{Sauer-}\\\text{stoff}}}{3O_2}$$

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle vereinigt sich das Chromoxydsulfat zu den als Chromalaune[2]) bezeichneten Doppelsulfaten, welche den gewöhnlichen Alaunen, d. i. den Thonerdealaunen, völlig entsprechen[3]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1376.
[2]) „ „ 1377.
[3]) „ „ 1378.

veranlassen bisweilen die grüne Farbe bestimmter Silikate, sowie gewisser Glassorten.

In analytischer Hinsicht ist schliesslich ein Chromnatriumorthophosphat $= Cr_2Na_3(PO_4)_3$ von Interesse, weil dieses zum schnellen Nachweise von Chrom dient. Erhitzt man nämlich in einem Platinöhr gewöhnliches Dinatriumphosphat, so entsteht eine klare geschmolzene Perle von Natriummetaphosphat $= NaPO_3$. Da dieses in der Hitze gewisse Metalloxyde, z. B. Chromoxyd, aufzulösen vermag, wobei gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriummetaphosphat}}{3\,NaPO_3} + \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr_2O_3} = \underset{\text{Chromnatriumorthophosphat}}{Cr_2Na_3(PO_4)_3}$$

intensiv grün gefärbtes Chromnatriumorthophosphat gebildet wird, so kann aus dem Auftreten der grünen Farbe auf die Anwesenheit von Chrom geschlossen werden. An Stelle des Chromoxyds kann man auch andere Chromverbindungen in die Perle eintragen, da diese in der Flamme des *Bunsen*schen Brenners fast ausschliesslich in Chromoxyd verwandelt werden.

Frage 274. Was ist über das Chromsäureanhydrid und die demselben entsprechenden wichtigen chrom- bezw. polychromsauren Salze bemerkenswert?

Erkl. 1379. Die Polychromsäuren, welche nur in ihren Salzen beständig sind, kann man sich durch successiven Wasseraustritt aus der gleichfalls hypothetischen Chromsäure (H_2CrO_4) entstanden denken. Verlieren z. B. 2 Molekule der letzteren 1 Molekul Wasser, so entsteht Dichromsäure $= H_2Cr_2O_7 = 2(H_2CrO_4) - H_2O$, durch Austritt von 2 Molekulen Wasser aus 3 Molekulen Chromsäure entsteht Trichromsäure $= H_2Cr_3O_{10} = 3(H_2CrO_4) - 2\,H_2O$, durch Austritt von 3 Molekulen Wasser aus 4 Molekulen Chromsäure entsteht Tetrachromsäure $[H_2Cr_4O_{13} = 4(H_2CrO_4) - 3\,H_2O]$ u. s. w.

Erkl. 1380. Während die Chromsäure in ihren Salzen der Schwefelsäure entspricht, ist das Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid $= CrO_3$ dem Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid $= SO_3$ analog.

Erkl. 1381. Die Salze der normalen Chromsäure, die Chromate, sind meistens gelb gefärbt, während die Polychromate rote Farbe besitzen.

Erkl. 1382. Von theoretischem Interesse sind auch die beiden Chloranhydride der normalen Chromsäure:

1). die sog. Chlorchromsäure $= CrO_2(OH)Cl$,

2). das Chromylchlorid $= CrO_2Cl_2$,

da dieselben der Chlorsulfonsäure $= SO_2(OH)Cl$, bezw. dem Sulfurylchlorid $= SO_2Cl_2$ völlig entsprechen, wie folgendes Schema zeigt:

Antwort. Während die Chromsäure $= H_2CrO_4$ nicht in freiem Zustande zu existieren vermag, sind ihr Anhydrid (Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd) $= CrO_3$, ferner eine grosse Zahl Salze jener hypothetischen Chromsäure und der von letzterer ableitbaren Dichromsäure[1] $= H_2Cr_2O_7$ äusserst beständig und von grosser praktischer Wichtigkeit:

1). Das **Chromsäureanhydrid**[2]) oder Chromtrioxyd $= CrO_3$ wird am zweckmässigsten durch Vermischen einer konzentrierten wässerigen Auflösung von dichromsaurem Kalium mit Schwefelsäure dargestellt, wobei sich dasselbe im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Dichromsaures Kalium}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Chromsäureanhydrid}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kalium}}{2\,KHSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Es scheidet sich bei genügender Konzentration direkt in langen scharlachroten glänzenden, rhombischen Nadeln oder Prismen aus, welche sich in Wasser leicht lösen und an der Luft zerfliessen. Von

[1]) Siehe Erkl. 1379.
[2]) „ die Erkl. 1380—1382.

$CrO_2 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$ Chlorchromsäure $SO_2 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$ Chlorsulfonsäure

$CrO_2 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ Chromylchlorid $SO_2 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ Sulfurylchlorid

Von diesen Chloranhydriden der Chromsäure entsteht die Chlorchromsäure, welche jedoch abweichend von der Chlorsulfonsäure nur in ihren Salzen beständig ist, bei kurzem Erhitzen von 3 Teilen Kaliumdichromat mit 4 Teilen schwach rauchender Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2CrO_2(OK)Cl + H_2O$$

Dichromsaures Kalium, Chlorwasserstoffsäure, Chlorchromsaures Kalium, Wasser

Das so entstandene Kaliumsalz scheidet sich nach dem Erkalten in roten, flachen Prismen oder Tafeln aus, welche beim Vermischen mit Wasser gemäss der Gleichung:

$$2CrO_2(OK)Cl + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2HCl$$

Chlorchromsaures Kalium, Wasser, Dichromsaures Kalium, Chlorwasserstoff

in dichromsaures Kalium unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zerlegt werden.

Das Chromylchlorid oder Chromacichlorid = CrO_2Cl_2 entsteht, wenn Natriumchromat oder -dichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt werden. Seine Bildung entspricht den Gleichungen:

$$Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = CrO_2Cl_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Chromsaures Natrium, Chlornatrium, Schwefelsäure, Chromylchlorid, Schwefelsaures Natrium, Wasser

$$Na_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Dichromsaures Natrium, Chlornatrium, Schwefelsäure, Chromylchlorid, Schwefelsaures Natrium, Wasser

Dasselbe stellt eine durchsichtige blutrote Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht, bei 118° siedet und von Wasser im Sinne der Gleichung:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl$$

Chromylchlorid, Wasser, Chromtrioxyd, Chlorwasserstoff

unter Chlorwasserstoffentwickelung in Chromtrioxyd übergeführt wird.

Erkl. 1383. 100 Teile Wasser lösen bei 0° ungefähr 60 Teile, bei 100° gegen 80 Teile gelbes chromsaures Kalium (K_2CrO_4).

Säuren wird es unter Bildung von Chromoxydsalzen und Freiwerden von Sauerstoff aufgelöst, so z. B. von Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + O_3$$

Chromsäureanhydrid, Schwefelsäure, Schwefelsaures Chromoxyd, Wasser, Sauerstoff

in Chromisulfat verwandelt, während es bei der Behandlung mit Salzsäure gemäss der Gleichung:

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2$$

Chromsäureanhydrid, Chlorwasserstoffsäure, Chromhexachlorid, Wasser, Chlor

unter lebhafter Chlorentwickelung in Chromhexachlorid übergeführt wird. Beim Erhitzen färbt sich dasselbe schwarz, schmilzt dann und zersetzt sich bei ungefähr 250° in Chromoxyd und Sauerstoff:

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Chromsäureanhydrid, Chromsesquioxyd, Sauerstoff

Es besitzt oxydierende Eigenschaften und vermag viele organische Substanzen, z. B. Papier und anorganische (reduzierende) Substanzen, zu oxydieren (verbrennen), wobei es in Chromsesquioxyd verwandelt wird.

Von Wasserstoffsuperoxyd wird das Chromsäureanhydrid in eine äusserst intensiv blau gefärbte Verbindung (höhere Oxydationsstufe von unbekannter Zusammensetzung) übergeführt, welche der wässerigen Lösung mittelst Aether entzogen werden kann und sich in diesem gleichfalls mit tiefblauer Farbe löst, worauf eine Reaktion zum Nachweise des Chroms in seinen Verbindungen beruht.

2). Von den chrom- und polychromsauren Salzen besitzen hauptsächlich die folgenden Wichtigkeit:

a). neutrales chromsaures Kalium . . . . . = K_2CrO_4,

b). dichromsaures Kalium = $K_2Cr_2O_7$.

a). Das **neutrale chromsaure Kalium** oder Kaliumchromat = K_2CrO_4 ent-

Erkl. 1384. Von Wichtigkeit ist das chromsaure Blei = $PbCrO_4$, welches auch natürlich als Rotbleierz vorkommt und in grösseren Mengen künstlich durch Fällen löslicher Bleisalze mit Kaliumchromat dargestellt wird, wobei es als gelbes amorphes Pulver sich abscheidet. In dieser Form findet es als gelbe Farbe, sog. Chromgelb, trotz seiner Giftigkeit vielfache Anwendung, weil es lichtecht, geruchlos, in Wasser unlöslich, mit anderen Farben leicht mischbar ist und ausserordentliche Deckkraft besitzt.

Da das reine chromsaure Blei beim Erhitzen schmilzt und alle Kohlenstoffverbindungen leicht oxydiert, so wird es ferner bei der Analyse organischer Substanzen (in der Elementaranalyse) an Stelle von Kupferoxyd in gewissen Fällen benützt, wenn dieses letztere nämlich vollständige Oxydation (Verbrennung) nicht zu bewirken vermag.

Erkl. 1385. Das dichromsaure Kalium oder Kaliumdichromat führt unter anderen noch folgende Bezeichnungen: Bichromsaures Kalium, Kaliumbichromat, oder als Handelsprodukt: Rotes chromsaures Kalium (im Gegensatz zum gelben chromsauren Kalium = K_2CrO_4). Im Lateinischen heisst es Kalium bichromicum oder Kalium chromicum rubrum, im Französischen: Bichromate de potasse, im Englischen: Bichromate of potash.

Unzutreffend ist dagegen die noch jetzt vielfach gebräuchliche Bezeichnung: Saures chromsaures Kalium.

Erkl. 1386. Es sei darauf hingewiesen, dass die dichromsauren Salze hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den pyroschwefelsauren Salzen entsprechen.

Erkl. 1387. 100 Teile Wasser lösen bei 0° etwa 5 Teile, bei 20° ungefähr 13 Teile und bei 100° gegen 102 Teile des dichromsauren Kaliums auf. Seine wässerigen Lösungen reagieren sauer, besitzen metallisch bitteren Geschmack und wirken stark giftig.

Erkl. 1388. Ueber die Umwandlung des dichromsauren Kaliums in normales chromsaures Kalium mittelst kohlensaurer oder kaustischer Alkalien vergl. Antw. auf Frage 274 unter a).

steht auf Zusatz von Kaliumkarbonat- oder Kaliumhydroxydlösung zu einer wässerigen Lösung von Kaliumdichromat entsprechend den Gleichungen:

$$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + CO_2$$

Dichromsaures Kalium — Kaliumkarbonat — Chromsaures Kalium — Kohlendioxyd

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

Dichromsaures Kalium — Kaliumhydroxyd — Chromsaures Kalium — Wasser

Beim Eindampfen so gewonnener Lösungen scheidet es sich in gelben wasserfreien Kristallen aus, welche denen des Kaliumsulfats (K_2SO_4) isomorph sind. In Wasser ist es sehr leicht löslich[1]); durch Säuren, selbst Kohlendioxyd, werden seine Lösungen augenblicklich orange gefärbt unter Bildung von Kaliumdichromat gemäss der Gleichung[2]):

$$2K_2CrO_4 + 2HCl = K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$$

Chromsaures Kalium — Chlorwasserstoffsäure — Dichromsaures Kalium — Chlorkalium — Wasser

b). Das **dichromsaure Kalium**[3]) oder Kaliumdichromat = $K_2Cr_2O_7$ besitzt die grösste Wichtigkeit unter den Chromverbindungen, da dasselbe als Ausgangsmaterial bei der Gewinnung aller anderen Chromverbindungen, zumal bei der Verarbeitung des natürlichen Chromeisensteins, dient. Seine Darstellung[4]) ist aus Erkl. 1355 ersichtlich.

Dasselbe bildet sehr schön ausgebildete, wasserfreie, gelbrote, trikline Tafeln oder Prismen vom spezifischen Gewicht 2,7. Es löst sich besonders in heissem Wasser[5]) mit orangegelber Farbe und ist auch in Alkohol löslich. In Lösung wird es mittelst kohlensaurer oder kaustischer Alkalien in gelbes neutrales Chromat[6]) verwandelt und von verdünnten Säuren, z. B. Salz-

[1]) Siehe Erkl. 1383.
[2]) „ „ 1384.
[3]) „ „ 1385.
[4]) „ „ 1386.
[5]) „ „ 1387.
[6]) „ „ 1388.

oder Salpetersäure, wird es unter Bildung tiefroter glänzender Tri- oder Tetrachromate[1]) zersetzt. Das trockene Produkt verhält sich gegen Säuren verschieden; von Chlorwasserstoffsäure wird es gemäss der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = Cr_2Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O + 3\,Cl_2$$

$K_2Cr_2O_7$	$14\,HCl$	Cr_2Cl_6	$2\,KCl$	$7\,H_2O$	$3\,Cl_2$
Dichromsaures Kalium	Chlorwasserstoffsäure	Chromhexachlorid	Chlorkalium	Wasser	Chlor

unter Chlorentwickelung[2]) in Chromhexachlorid übergeführt und beim Erwärmen mit reiner Schwefelsäure entsteht unter Freiwerden von Sauerstoff[3]) Chromoxydkaliumsulfat (Chromalaun), wie es der Gleichung entspricht:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = Cr_2K_2(SO_4)_4 + 4\,H_2O + 3\,O$$

$K_2Cr_2O_7$	$4\,H_2SO_4$	$Cr_2K_2(SO_4)_4$	$4\,H_2O$	$3\,O$
Dichromsaures Kalium	Schwefelsäure	Chromoxydkaliumsulfat (Chromalaun)	Wasser	Sauerstoff

Beim Erhitzen schmilzt das trockene Salz unverändert schon unterhalb Rotglut und geht bei beginnender Weissglut gemäss der Gleichung:

$$4\,K_2Cr_2O_7 = 4\,K_2CrO_4 + 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$$

$4\,K_2Cr_2O_7$	$4\,K_2CrO_4$	$2\,Cr_2O_3$	$3\,O_2$
Dichromsaures Kalium	Chromsaures Kalium	Chromoxyd	Sauerstoff

unter Sauerstoffentwickelung in ein Gemisch von neutralem Kaliumchromat und Chromsesquioxyd über.

Das dichromsaure Kalium dient zur Darstellung aller anderen Chromverbindungen, ferner hauptsächlich zur Sauerstoff- und Chlorentwickelung, bei gewissen Färberei- und Druckereiprozessen als Oxydationsmittel, zur Herstellung bestimmter Zündmassen u. s. w.

Erkl. 1389. Die Bildung von Kaliumtri- bezw. -tetrachromat beim vorsichtigen Vermischen wässeriger Kaliumbichromatlösungen mit verdünnten Säuren, z. B. Salpetersäure, entspricht den Gleichungen:

$$3\,K_2Cr_2O_7 + 2\,HNO_3 = 2\,K_2Cr_3O_{10} + 2\,KNO_3 + H_2O$$

$3\,K_2Cr_2O_7$	$2\,HNO_3$	$2\,K_2Cr_3O_{10}$	$2\,KNO_3$	H_2O
Dichromsaures Kalium	Salpetersäure	Trichromsaures Kalium	Salpetersaures Kalium	Wasser

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 2\,HNO_3 = K_2Cr_4O_{13} + 2\,KNO_3 + H_2O$$

$2\,K_2Cr_2O_7$	$2\,HNO_3$	$K_2Cr_4O_{13}$	$2\,KNO_3$	H_2O
Dichromsaures Kalium	Salpetersäure	Tetrachromsaures Kalium	Salpetersaures Kalium	Wasser

Ueber die Salze der Tri- und Tetrachromsäure vgl. Erkl. 1379.

Erkl. 1390. Ueber die Gewinnung von Chlor aus Kaliumdichromat und Salzsäure vergl. Bd. I Antw. auf Frage 328 und Experim. 170.

Erkl. 1391. Ueber die Anwendung des dichromsauren Kaliums zur Entwickelung von Sauerstoff durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure vergl. Bd. I Antw. auf Frage 36 und Experim. 11.

---

[1]) Siehe Erkl. 1389.
[2]) " " 1390.
[3]) " " 1391.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich**, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, **das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

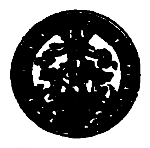
kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

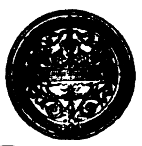
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

1042. Heft.	Preis des Heftes 25 Pf.	Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1037. — Seite 433—448.

HARVARD COLLEGE FEB 19 1892 LIBRARY



Vollständig gelöste



Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach **System Kleyer** bearbeitet von W. Steffen, Chemiker.

Fortsetzung von Heft 1037 — Seite 433—448.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint **monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der **wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen und angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen **Kapiteln angeordnet** — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der **Lösungen** derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften **vorgeführt**.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze für den Schul-Unterricht** geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der **mathematischen Disciplinen** — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen **oft keine Zeit** erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen **Arbeiten eine vollständige** Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende **Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln**, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten,** Technikern und Fachgenossen **aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und **praktische** Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit **Angabe der Namen** verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, **nimmt der Verfasser,** Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und **wird** deren **Erledigung thunlichst** berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

IV. Ueber das Uran.

Symbol = U. Atomgewicht = 240. Vierwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Urans.

Frage 275. Wie lässt sich metallisches Uran darstellen und welche Eigenschaften sind für dasselbe charakteristisch?

Antwort. Das metallische Uran[1]) ist durch sehr starkes Glühen von Urantetrachlorid (UCl_4) mit Natrium unter Zusatz von Chlorkalium dargestellt worden. Hierbei bildet es sich im Sinne der Gleichung:

$$UCl_4 + 4Na = U + 4NaCl$$

Urantetrachlorid, Natrium, Uran, Chlornatrium

Diese Reduktion findet erst bei Rotglut statt unter Abscheidung von pulverförmigem Uran, welches bei gesteigerter Temperatur (Weissglut) zu einem Regulus zusammenschmilzt.

Das metallische Uran besitzt in kompakten Stücken stahlgraue bis silberweisse Farbe und das spezifische Gewicht 18,7. In pulverförmigem Zustande ist es dagegen schwarz gefärbt und leichter oxydierbar (gegen 200° unter Entzündung) als das kompakte Metall, welches sich selbst bei Rotglut nur wenig oxydiert. In verdünnten Säuren löst sich das Uran unter Entwickelung von Wasserstoff leicht auf. Ausser mit Sauerstoff vermag es sich auch mit den Halogenen und mit Schwefel bei höherer Temperatur zu vereinigen.

[1]) Siehe die Erkl. 1392 und 1393.

Erkl. 1392. Das Uran findet sich in der Natur nicht besonders häufig. Es bildet hauptsächlich einen wesentlichen Bestandteil des Minerals Uranpecherz, welches in reiner Form die Zusammensetzung: U_3O_8 besitzt.

Es wurde im Jahre 1789 von *Klaproth* in dem erstgenannten Mineral, dem Uranpecherz, aufgefunden und im Hinblick auf die kurz vorher erfolgte Entdeckung des Planeten Uranus (durch *Herschel*) als Uran bezeichnet.

Erkl. 1393. Bei der Darstellung der Uranverbindungen benützt man fast ausschliesslich das Uranpecherz (nach älterer Bezeichnung: Pechblende). In pulverisiertem Zustande wird dasselbe mit Salpetersäure schwach erwärmt, die so entstandene Lösung wird, nachdem ungelöst bleibende Beimengungen (Siliciumdioxyd) durch Filtration entfernt sind, mit Wasser zunächst verdünnt und darauf mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Hierdurch werden die in dem rohen Mineral stets enthaltenen Spuren von Kupfer und Blei in Form ihrer unlöslichen Sulfide abgeschieden. Die von letzteren abfilterierte Lösung wird zur Trockne verdampft, um das als Ferrinitrat [salpetersaures Eisenoxyd = $Fe_2(NO_3)_6$] gelöste Eisen in unlösliches basisches Nitrat überzuführen, welches bei der Behandlung des Eindampfungsrückstandes mit heissem Wasser zurückbleibt und durch Filtration entfernt wird. Die nunmehr auch eisenfreie Lösung von Uranylnitrat = $UO_2(NO_3)_2$ hinterlässt nach hinreichendem Eindampfen das salpetersaure Uranyl in reiner kristallisierter Form. Dieses Salz liefert beim Erhitzen Uranyloxyd = UO_3, aus welchem durch Glühen mit Kohle im Chlorstrom Urantetrachlorid = UCl_4 entsteht, welches schliesslich beim Schmelzen mit Natrium zu metallischem Uran reduziert wird.

112). Ueber die Verbindungen des Urans.

Frage 276. Was ist im allgemeinen über die Uranverbindungen anzuführen?

Antwort. Das Uran vermag hauptsächlich zwei Reihen von Verbindungen[1]) zu liefern:

[1]) Siehe Erkl. 1394.

Erkl. 1394. Es ist zu erwähnen, dass das Uran in gewissen anderen Verbindungen auch fünf- und achtwertig aufzutreten vermag, wie in dem Uranpentachlorid = UCl_5, und als acht-

wertiges Element in dem Urantetroxyde = UO_4 enthalten ist. Hinsichtlich der Fünf- und Achtwertigkeit gleicht es dem Molybdän, von welchem auch Verbindungen bekannt sind, das Molybdänpentachlorid = $MoCl_5$ und Molybdäntetrasulfid = MoS_4, in welchen letzteres Element fünf- bezw. achtwertig auftritt.

I. Uranoxydul- oder Uranoverbindungen, welche sich von dem vierwertigen Uran ableiten,

II. Uranoxyd- oder Uraniverbindungen, in denen das Uran als sechswertiges Element auftritt.

Frage 277. Was ist über die wichtigeren Uranoxydul- oder Uranverbindungen bemerkenswert?

Erkl. 1395. Ausser dem Uranoxydul (UO_2) und dem Uranoxyd (UO_3) sind noch zwei Urano-Uranioxyde dargestellt worden, denen die Zusammensetzung: U_3O_8 bezw. U_2O_5 zukommt und welche nach ihrer Farbe als grünes Urano-Uranioxyd (U_3O_8) bezw. schwarzes Urano-Uranioxyd (U_2O_5) bezeichnet werden.

Ersteres, welches den Hauptbestandteil des Pecherzes bildet, entsteht unter anderem beim Erhitzen von Uranoxydul an der Luft gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Uranoxydul}}{3UO_2} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{O_2} = \underset{\text{Grünes Urano-Uranioxyd}}{U_3O_8}$$

Es bildet ein dunkelgrünes amorphes Pulver und ist in konzentrierten Säuren löslich. Von starker Schwefelsäure wird es entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Grünes Urano-Uranioxyd}}{U_3O_8} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} = \underset{\text{Uranosulfat}}{U(SO_4)_2} + \underset{\text{Uranylsulfat}}{2(UO_2)SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

in schwefelsaures Uranoxyul und Uranoxyd verwandelt. Auf Grund dieser Umsetzung wird das grüne Urano-Uranioxyd als Gemisch von Uranoxydul und Uranoxyd betrachtet:

$$\underset{\text{Grünes Urano-Uranioxyd}}{U_3O_8} = \underset{\text{Uranoxydul}}{UO_2} + \underset{\text{Uranoxyd}}{2UO_3}$$

Beim heftigen Glühen verwandelt es sich gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Grünes Urano-Uranioxyd}}{4U_3O_8} = \underset{\text{Schwarzes Urano-Uranioxyd}}{6U_2O_5} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

unter Sauerstoffabgabe in das schwarze Urano-Uranioxyd, welches ein schwarzes amorphes Pulver bildet und als Gemisch von 1 Molekul Uranoxydul und 1 Molekul Uranoxyd betrachtet wird:

$$\underset{\text{Schwarzes Urano-Uranioxyd}}{U_2O_5} = \underset{\text{Uranoxydul}}{UO_2} + \underset{\text{Uranoxyd}}{UO_3}$$

Erkl. 1396. Das Uranoxydul färbt die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme grün.

Antwort. Wichtigkeit besitzen nur die folgenden Uranoxydul- oder Uranoverbindungen:

a). Uranoxydul[1]) oder Uranooxyd . . . . . = UO_2,

b). Urantetrahydrat oder Uranohydrat . . . = $U(OH)_4$,

c). Urantetrachlorid . . = UCl_4,

d). Uranoxydulsulfat . = $U(SO_4)_2$.

1). Das **Uranoxydul**, Urandioxyd oder Uranooxyd = UO_2 entsteht beim Glühen der übrigen Uranoxyde im Wasserstoffstrome; aus Uranioxyd (Uranoxyd = UO_3) bildet es sich z. B. gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Uranoxyd}}{2UO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H_2} = \underset{\text{Uranoxydul}}{2UO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Dasselbe stellt ein schwarzes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen an der Luft in grünes Oxyduloxyd (U_3O_8) gemäss der folgenden Gleichung unter Sauerstoffaufnahme verwandelt:

$$\underset{\text{Uranoxydul}}{3UO_2} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{O_2} = \underset{\text{Uranoxyduloxyd}}{U_3O_8}$$

In verdünnter Schwefelsäure ist es fast unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure dagegen leicht löslich unter Bildung von Uranosulfat = $U(SO_4)_2$ bezw. Urantetrachlorid = UCl_4[2]).

2). Das **Uranoxydulhydrat**[1]), Urantetrahydrat oder Uranohydrat = $U(OH)_4$ scheidet sich auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge oder von Salmiakgeist zu den wässerigen Uranoxydulsalzlösungen infolge seiner Unlöslichkeit direkt aus. Natronlauge zersetzt

---

[1]) Siehe Erkl. 1395.
[2]) „ „ 1396.

Da die so erzielte Farbe beim Erkalten an Tiefe zunimmt, während die bei der gleichen Reaktion mit Eisenoxydul erzeugte ebenfalls grüne Färbung nach dem Abkühlen schwächer wird, so lassen sich Eisen und Uran in der Reduktionsflamme mittelst der Phosphorsalzperle leicht unterscheiden. Die gleiche Färbung ist für sämtliche Uranverbindungen in der Reduktionsflamme erhitzt charakteristisch. Dieselben färben in der Oxydationsflamme erhitzt die Phosphorsalzperle heiss gelb, kalt gelblichgrün.

Erkl. 1397. Die Uranoxydul- oder Uranosalze besitzen in fester Form und in ihren Lösungen grüne Farbe. Sie sind sehr unbeständig und werden durch Oxydationsmittel, bereits durch den Sauerstoff der Luft, in die entsprechenden Oxydverbindungen übergeführt.

Auch das Urantetrahydrat = $U(OH)_4$ vermag sich äusserst leicht zu oxydieren und aus diesem Grunde als starkes Reduktionsmittel zu wirken; so reduziert dasselbe z. B. Lösungen von salpetersaurem Silber fast momentan unter Abscheidung von metallischem Silber, während es in Uranylnitrat übergeht entsprechend der Gleichung:

$$U(OH)_4 + 2\,AgNO_3 = 2\,Ag + UO_2(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Urantetrahydrat — Salpetersaures Silber — Silber — Salpetersaures Uranoxyd — Wasser

In gleicher Weise wirken auch die Uranoxydulsalze reduzierend auf Lösungen von Silbernitrat.

Erkl. 1398. Das Urantetrachlorid = UCl_4 lässt sich auch durch Glühen eines innigen Gemenges von Uranoxyd (UO_3) mit Kohle im Chlorstrom darstellen. Seine Bildung erfolgt hierbei im Sinne der Gleichung:

$$UO_3 + 3\,C + 2\,Cl_2 = UCl_4 + 3\,CO$$

Uranoxyd — Kohlenstoff (Kohle) — Chlor — Urantetrachlorid — Kohlenstoffmonoxyd

Zu beachten ist, dass neben dem Tetrachlorid stets das oben erwähnte Uranpentachlorid entsteht, da ersteres die Fähigkeit besitzt, noch Chlor aufzunehmen, besonders bei nicht zu hoher Temperatur. Das Uranpentachlorid = UCl_5 bildet im auffallenden Lichte metallgrüne, im durchfallenden rubinrot erscheinende Nadeln, verwandelt sich aber beim Erhitzen, von 120° beginnend, unter Chlorabgabe in Urantetrachlorid.

Erkl. 1399. Das Urantetrabromid = UBr_4 ist auf analoge Weise wie das Tetrachlorid erhalten und bildet eine braune, äusserst leicht zerfliessliche Kristallmasse. Verbindungen von Uran mit Jod sind nicht bekannt.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Urans mit Halogenen, wie Uranchlorat = $U(ClO_3)_4$, sind durch doppelte Umsetzung zu erhalten, jedoch nicht näher untersucht und ohne praktische Bedeutung.

z. B. die wässerige Auflösung von Uranoxydulsulfat in der Weise, dass sich entsprechend der Gleichung:

$$U(SO_4)_2 + 4\,NaOH = U(OH)_4 + 2\,Na_2SO_4$$

Uranoxydulsulfat — Natriumhydroxyd (Natronlauge) — Uranoxydulhydrat — Schwefelsaures Natrium

neben löslichem schwefelsaurem Natrium unlösliches Uranohydrat bildet.

Dasselbe scheidet sich als hellgrüner voluminöser Niederschlag aus, welcher sich an der Luft schnell bräunt und in getrocknetem Zustande schwarze Farbe besitzt. Von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst unter Bildung der betreffenden Uranoxydulsalze.

3). Das **Urantetrachlorid** [1]) oder Uranochlorid = UCl_4, welches entweder durch Erhitzen von metallischem Uran im Chlorgas oder durch Erwärmen von Uranoxydul im Chlorwasserstoffstrom gemäss den zwei Gleichungen:

$$U + 2\,Cl_2 = UCl_4$$

Uran — Chlor — Urantetrachlorid

$$UO_2 + 4\,HCl = UCl_4 + 2\,H_2O$$

Uranoxydul — Chlorwasserstoffsäure — Urantetrachlorid — Wasser

erhalten [2]) wird, bildet schwarzgrüne, glänzende reguläre Oktaeder, welche sich in Form roter Dämpfe (unter Luftabschluss unzersetzt) sublimieren lassen, an der Luft schnell zerfliessen und in Wasser sich mit zischendem Geräusche zunächst lösen, aber schnell, besonders beim Erwärmen, in unlösliches und daher sich abscheidendes Uranoxydulhydrat [3]) übergehen.

4). Das **Uranoxydulsulfat** oder schwefelsaure Uranoxydul [4]) = $U(SO_4)_2$ lässt sich entweder durch Auflösen von Uranoxydul in konzentrierter Schwefelsäure oder von Uranoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure gewinnen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichungen entsteht:

---

[1]) Siehe Erkl. 1397.
[2]) „ „ 1398.
[3]) „ „ 1399.
[4]) „ die Erkl. 1400 und 1401.

Erkl. 1400. Salpetersaure und kohlensaure Salze des Uranoxyduls sind nicht näher untersucht.

Erkl. 1401. Nur eine Uranschwefelverbindung ist bekannt, das dem Uranoxydul entsprechende Urandisulfid = US_2. Dasselbe entsteht unter anderem beim Ueberleiten von Schwefeldampf über erhitztes Uran als dunkelbraune kristallinische Masse, ist in verdünnten Säuren schwer, in konzentrierten unter Schwefelwasserstoffentwickelung leicht löslich. An feuchter Luft oxydiert es sich allmählich zu basisch schwefelsaurem Uranoxyd. Weit beständiger ist das Uranoxysulfid = UO_2S, welches, wie in Erkl. 1406 angegeben, durch Ammoniumsulfid aus Uranylsalzlösungen abgeschieden wird.

Erkl. 1402. Die Doppelsulfate des Urans entstehen beim einfachen Mischen wässeriger Lösungen von Uransulfat mit dem entsprechenden Alkalisulfat. Dieselben scheiden sich bei hinreichender Konzentration in kristallinischer Form aus und sind dunkelgrün gefärbt. Dem Uranokaliumsulfat kommt die Formel: $U(SO_4)_2 + K_2SO_4 + H_2O$ zu, das Uranoammoniumsulfat besitzt folgende Zusammensetzung: $U(SO)_4 + 2(NH_4)_2SO_4$.

$$UO_2 + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Uranoxydul, Schwefelsäure, Uranoxydulsulfat, Wasser

$$U(OH)_4 + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 4H_2O$$

Uranoxydulhydrat, Schwefelsäure, Uranoxydulsulfat, Wasser

Aus den so erhaltenen wässerigen schwefelsauren Lösungen scheidet sich das Uranoxydulsulfat auf Zusatz von Alkohol in blaugrauen, rhombischen Prismen von der Zusammensetzung: $U(SO_4)_2 + 8H_2O$ aus, welche aber nur bei Gegenwart von freier Schwefelsäure beständig sind, von reinem Wasser dagegen in basisches Uranoxydulsulfat = $U(OH)_2SO_4$ verwandelt werden, dessen Bildung gemäss der nachstehenden Gleichung erfolgt:

$$U(SO_4)_2 + 2H_2O = U(OH)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Neutrales Uranoxydulsulfat, Wasser, Basisches Uranoxydulsulfat, Schwefelsäure

Das neutrale Uranosulfat (in schwach schwefelsaurer Lösung) vermag beim Vermischen mit wässerigen Alkalisulfatlösungen kristallinische grüne Doppelsulfate[1]) zu bilden.

[1]) Siehe Erkl. 1402.

Frage 278. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigeren Uranoxydverbindungen erwähnenswert?

Antwort. Von Wichtigkeit sind nur die folgenden Uranoxydverbindungen[1]):

a). Uranoxyd oder Uranioxyd . . . . = UO_3,

b). Salpetersaures Uranyl = $UO_2(NO_3)_2$,

c). Schwefelsaures Uranyl = $UO_2(SO_4)$,

d). Orthophosphorsaures Uranyl . . . . = UO_2HPO_4.

1). Das **Uranoxyd, Uranioxyd**[2]) oder Uranyloxyd = UO_3 lässt sich am einfachsten durch mässiges Erhitzen von salpetersaurem Uranyl darstellen, indem

Erkl. 1403. Die Uranoxydverbindungen enthalten die Gruppe Uranyl = UO_2, welche einem zweiwertigen Elemente entspricht. So lässt sich auch das Uranoxyd (UO_3) als Oxyd dieser zweiwertigen, Uranyl genannten, Gruppe auffassen, weshalb man ersteres auch als Uranyloxyd gewöhnlich bezeichnet.

Erkl. 1404. Das dem Uranyloxyd (UO_3) entsprechende Hydrat = $UO_2(OH)_2$ lässt sich durch Umsetzung zwischen Uranylsalzen und Alkalien in wässeriger Lösung nicht darstellen, da dasselbe die Eigenschaften einer Säure besitzt und dementsprechend mit den Alkalien (schwerlösliche und sehr beständige, gelbgefärbte) Salze, sog. Uranate, zu bilden vermag. Diese Salze bezeichnet man gewöhnlich als uransaure

[1]) Siehe Erkl. 1403.
[2]) „ „ 1404.

Salze; sie haben die folgende allgemeine Zusammensetzung: $U_2O_7m_2$, in welcher Formel m irgend ein einwertiges Alkalimetall bedeutet.

Vermischt man z. B. Uranylsulfat in wässeriger Lösung mit Natronlauge, so erfolgt Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Uranylsulfat}}{2UO_2(SO_4)} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6NaOH} = \underset{\text{Uransaures Natrium}}{U_2O_7Na_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{2Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Es bildet sich gelbgefärbtes uransaures Natrium oder Natriumuranat $= U_2O_7Na_2$, welches sich von dem nicht isolierten Hydrat $= U_2O_7H_2$ ableitet. Letzteres kann man sich aus dem unten erwähnten normalen Hydrat $= UO_2(OH)_2$ in der Weise entstanden denken, dass zwei Molekule des ersteren unter Austritt von 1 Molekul Wasser zusammengetreten sind entsprechend dem Schema:

$$\underset{\text{Normales Uranylhydrat}}{\begin{matrix} UO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ UO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}} = \underset{\text{Sog. Uransäure}}{\begin{matrix} UO_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown \end{matrix} \\ \quad O \\ UO_2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Ausser dem Natriumuranat $= U_2O_7Na_2$ ist auch das Kaliumuranat $= U_2O_7K_2$, Ammonuranat $= U_2O_7(NH_4)_2$ und von zweiwertigen Elementen das Baryumuranat $= U_2O_7Ba$ und Bleiuranat $= U_2O_7Pb$ bekannt. Derartige Uranate benützt man in der Glas- und Porzellanfabrikation zur Erzeugung grünlichgelber Gläser bezw. gelber Glasuren. Das Natriumuranat $= U_2O_7Na_2$ bildet das **Urangelb** des Handels.

Erkl. 1405. Das normale Uranylhydrat $= UO_2(OH)_2$ ist auch aus dem Uranylnitrat $= UO_2(NO_3)_2$ durch Erhitzen und darauffolgendes Kochen mit Wasser dargestellt worden. Das salpetersaure Salz verwandelt sich, wenn man dasselbe in einem bedeckten Gefässe vorsichtig so lange erhitzt, als noch Salpetersäuredämpfe entweichen, hierbei in ein basisches Uranylnitrat, welches beim Kochen mit Wasser in das normale Uranylhydrat $= UO_2(OH)_2$ übergeführt wird. Dieses besitzt gelbe Farbe, löst sich in Alkalien zu den sog. Uranaten, in Säuren zu Uranylsalzen.

Erkl. 1406. Die Uranylsalze, welche sämtlich gelb gefärbt sind, besitzen schwach saure Reaktion und herben Geschmack. Für dieselben, z. B. das salpetersaure Uranyl $= UO_2(NO_3)_2$, sind die nachbenannten allgemeinen Reaktionen charakteristisch.

a). Von den **Alkalien**, Natronlauge u. s. w., wird das salpetersaure Uranyl entsprechend der Gleichung:

dieses bereits gegen 250° gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Uranyl}}{2UO_2(NO_3)_2} = \underset{\text{Uranoxyd}}{2UO_3} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{4NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

in Uranoxyd unter Freiwerden von Stickstofftetroxyd und Sauerstoff zersetzt wird.

Es bildet ein rötlichgelbes Pulver, welches sich in verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Uranoxyd}}{UO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Uranylsulfat}}{UO_2(SO_4)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Uranoxyd}}{UO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Uranylchlorid}}{UO_2Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Uranoxyd}}{UO_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Uranylnitrat}}{UO_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

als Uranylsulfat, Uranylchlorid bezw. Uranylnitrat auflöst. Von heisser Salpetersäure wird es in Uranylhydrat $= UO_2(OH)_2$ übergeführt, indem das zunächst entstehende Uranylnitrat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Uranylnitrat}}{UO_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Uranylhydrat}}{UO_2(OH)_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3}$$

unter Mitwirkung von Wasser in Uranylhydrat[1]) übergeht, neben welchem Salpetersäure entsteht.

2). Das **salpetersaure Uranyl**[2]) oder **Uranylnitrat** $= UO_2(NO_3)_2$ entsteht, wenn metallisches Uran oder die Uranoxyde in warmer Salpetersäure gelöst werden, indem ersteres bei der Behandlung mit warmer Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Uran}}{U} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Uranylnitrat}}{UO_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2NO}$$

in salpetersaures Uranyl übergeht, wäh-

---

[1]) Siehe Erkl. 1405.
[2]) „ „ 1406.

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH = U_2O_7Na_2 + 4NaNO_3 + 3H_2O$$

Salpetersaures Uranyl, Natriumhydrat, Natriumuranat, Salpetersaures Natrium, Wasser

unter Abscheidung von gelbem, schwerlöslichem, im Ueberschuss des angewandten Fällungsmittels unlöslichem Natriumuranat[1]) zersetzt.

b). Dinatriumphosphat[2]) scheidet aus nicht zu stark sauren Lösungen der Uranylsalze gemäss der Gleichung:

$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 = (UO_2)HPO_4 + 2NaNO_3$$

Uranylnitrat, Dinatriumphosphat, Einfachsaures Uranylorthophosphat, Salpetersaures Natrium

schwer lösliches gelbes einfachsaures Uranylorthophosphat aus.

c). Schwefelwasserstoffgas bedingt Grünfärbung, indem die Oxyde zu Oxydulsalzen entsprechend der Gleichung:

$$2UO_2(NO_3)_2 + 2H_2S = U(NO_3)_4 + UO_2 + 2H_2O + S_2$$

Salpetersaures Uranoxyd, Schwefelwasserstoff, Salpetersaures Uranoxydul, Uranoxydul, Wasser, Schwefel

unter Abscheidung von Uranoxydul und Schwefel reduziert werden.

d). Schwefelammonium erzeugt sich langsam absetzendes braunschwarzes Uranoxysulfid $= UO_2S$ gemäss der folgenden Gleichung:

$$UO_2(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = UO_2S + 2NH_4NO_3$$

Uranylnitrat, Ammoniumsulfid, Uranoxysulfid, Salpetersaures Ammon

Erkl. 1407. Das dem Uranoxyd (UO_3) entsprechende Chlorid (UCl_6) ist nicht bekannt. Dagegen existiert das Uranylchlorid $= UO_2Cl_2$, welches beim Auflösen der Oxyde in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsteht:

$$UO_3 + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2O$$

Uranoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Uranylchlorid, Wasser

Beim Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösungen scheidet es sich in kristallisierter Form und von der Zusammensetzung: $UO_2Cl_2 + H_2O$ aus. Dieses Chlorid vermag mit Alkalichloriden gut kristallisierende Doppelsalze zu bilden, wie z. B. Uranylkaliumchlorid $= (UO_2)KCl_3 + H_2O$ u. s. w.

Erkl. 1408. Uranylkarbonate sind nicht bekannt. Kohlensaure Alkalien erzeugen in den Lösungen der Uranoxydsalze zwei Niederschläge; dieselben sind indessen basischer Zusammen-

[1]) Siehe Erkl. 1404.
[2]) „ „ 1410.

rend von den Oxyden z. B. das Uranoxyd (UO_3) bei der gleichen Reaktion gemäss der Gleichung:

$$UO_3 + 2HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + H_2O$$

Uranoxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Uranyl, Wasser

in Uranylnitrat verwandelt wird.

Dasselbe scheidet sich aus stark konzentrierten wässerigen Lösungen in grossen grünlichgelben prismatischen Kristallen von der Zusammensetzung: $UO_2(NO_3)_2$ aus, ist in Wasser, sowie Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erwärmen schmilzt es zunächst im Kristallwasser und zerfällt bereits gegen 100° unter Freiwerden von Salpetersäure.

3). **Das schwefelsaure Uranyl** oder Uranylsulfat $= UO_2(SO_4)$ wird am einfachsten durch Zusatz von Schwefelsäure zu der wässerigen Lösung des Uranylnitrats gewonnen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2SO_4 = UO_2(SO_4) + 2HNO_3$$

Uranylnitrat, Schwefelsäure, Uranylsulfat, Salpetersäure

Nach hinreichendem Konzentrieren einer solchen Lösung scheidet es sich in zitronengelben Kristallen von der Formel: $UO_2(SO_4) + 3H_2O$ ab. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich[1]).

4). Das **einfachsaure Uranylorthophosphat**[2]) $= (UO_2)HPO_4$ bildet sich unter anderem bei der doppelten Umsetzung zwischen Dinatriumphosphat und Uranylnitrat in wässeriger Lösung gemäss der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + UO_2(NO_3)_2 = (UO_2)HPO_4 + 2NaNO_3$$

Dinatriumphosphat, Uranylnitrat, Einfachsaures Uranylorthophosphat, Salpetersaures Natrium

Hierbei scheidet sich dasselbe als gelbe amorphe Masse von der Zusammensetzung:

[1]) Siehe die Erkl. 1407 u. 1408.
[2]) „ „ „ 1409 u. 1410.

setzung. Im überschüssigen Fällungsmittel lösen sie sich besonders in der Wärme unter Bildung von kristallisierbaren Doppelsalzen, z. B. Uranylkaliumkarbonat $= UO_2K_4(CO_3)_3$ u. s. w.

Erkl. 1409. Wegen der Unlöslichkeit des einfachsauren Uranylorthophosphats in Wasser werden Uranylsalze häufig zur Bestimmung der Phosphorsäure besonders in der Massanalyse benutzt.

Erkl. 1410. Von dem einfachsauren Uranylorthophosphat $= UO_2HPO_4$ leiten sich verschiedene natürlich vorkommende Mineralien ab, wie

Uranit $= (UO_2)_2Ca(PO_4)_2$,
Chalkolit $= (UO_2)_2Cu(PO_4)_2$.

Denselben entsprechen die gleichfalls sich natürlich findenden Arsenverbindungen:

Uranospinit $= (UO_2)_2Ca(AsO_4)_2$ und
Zeunerit $= (UO_2)_2Cu(AsO_4)_2$.

Sie sämtlich kristallisieren mit 8 Molekulen Wasser [1]).

Erkl. 1411. Uranylsilikate sind nicht isoliert. Sie entstehen, wenn Uranoxyd oder die uransauren Saze den Glasflüssen zugesetzt werden und bedingen eine prächtig zeisiggelbe fluorescierende Färbung desselben.

Erkl. 1412. Das Uran und seine Verbindungen besitzen, wenn man von dem technisch allerdings fabrizierten Urangelb $= U_2O_7Na_2$ absieht, nur geringe praktische Bedeutung.

[1]) Siehe Erkl. 1353.

$(UO_2)HPO_4 + 3\,H_2O$ aus. Es ist in Wasser fast unlöslich, verliert sein Kristallwasser bei 120° und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 170° erhitzt werden. In wässeriger Orthophosphorsäurelösung löst es sich auf, indem es entsprechend der Gleichung:

$$UO_2HPO_4 + H_3PO = UO_2(H_2PO_4)_2$$

Einfachsaures Uranylorthophosphat	Orthophosphorsäure	Zweifachsaures Uranylorthophosphat

in das leicht lösliche zweifachsaure Uranylorthophosphat $= UO_2(H_2PO_4)_2$ verwandelt wird [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1411 und 1412.

V. Ueber das Kobalt.

Symbol = Co. Atomgewicht = 58,5. Vierwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Kobalts.

Frage 279. Wie wird metallisches Kobalt gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Erkl. 1413. In der Natur kommt das Kobalt (wie das ganz ähnliche Element Nickel) in Verbindung mit Schwefel und Arsen vor, hauptsächlich als sog. Speiskobalt $= CoAs_2$ besonders im Königreich Sachsen, oder als Glanzkobalt $= CoAs_2 + CoS_2$, vorwiegend in Skandinavien. Geringe Mengen beider Metalle finden sich ferner in den Meteoriten.

Obige Erze haben wegen ihres stark metallglänzenden Aussehens schon frühe die Aufmerksamkeit der Bergleute erregt, welche in dem Glauben, zu einem brauchbaren Metall zu gelangen, wiederholt die Verarbeitung jener Erze unternahmen, ohne ihren Zweck zu erreichen. Es entstand daher allmählich unter den Berg-

Antwort. Das metallische Kobalt [1]) wird aus dem Kobaltoxydul $= CoO$ gewonnen:

1). durch Glühen mit Kohlenstoff (Kohle), wobei es entsprechend der Gleichung:

$$CoO + C = Co + CO$$

Kobaltoxydul	Kohlenstoff (Kohle)	Kobalt	Kohlenstoffmonoxyd

unter Entweichen von Kohlenstoffmonoxyd zurückbleibt;

2). durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, wodurch das Oxydul unter Bildung

[1]) Siehe Erkl. 1413.

euten der Glaube, dass jene Erze durch böse Geister (Berggeister = Kobolde oder Nickel) ins Gebirge gebracht wären, um sie irre zu führen. Das gleiche gilt für die Erze des jetzt Nickel genannten, dem Kobalt äusserst ähnlichen Elements. Beide Bezeichnungen: Kobalt und Nickel entsprachen jenen volkstümlichen Namen für die Bergunholde. Erst in späterer Zeit lernte man die Verwendung beider Erze und damit ihren technischen Wert kennen.

Die Bearbeitung der Erze selbst, welche meist Trennung des Kobalts und Nickels von einander sowie von anderen als Gangart beigemischten Bestandteilen bezweckt, geschieht durch eine vorläufige Oxydation, „das sog. Rösten", der rohen Erze, indem auf diese Weise der grösste Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd, der des Arsens als Arsentrioxyd entweicht und ein Röstrückstand („Röstgut") zurückbleibt, welcher hauptsächlich arsensaures Kobalt, Nickel sowie Eisen enthält und als „Safflor" oder "Zaffer„ zur Gewinnung der sog. Kobaltsmalte, eines Kaliumkobaltsilikats, verwandt wird, bei welchem Prozesse die übrigen Metalle (Nickel, Eisen etc.) in Form eines metallischen, leicht zu beseitigenden Regulus abgeschieden werden (vergl. unten das über Kobaltsmalte Gesagte).

Erkl. 1414. Der Chemiker *Brandt* hat 1733 zuerst das Kobalt in unreiner Form dargestellt und erkannt, dass dieses Element die blaue Farbe bedingt, welche bei der Verwendung gewisser Erze zur Herstellung von Smalte auftritt.

von Wasser, welches dampfförmig entweicht, zu Metall reduziert wird:

$$CoO + H_2 = Co + H_2O$$

Kobalt-oxydul, Wasser-stoff, Kobalt, Wasser

Das Kobalt[1]) besitzt in metallischem Zustand rötlichweisse Farbe, starken Glanz, grosse Zähigkeit und das spezifische Gewicht = 8,9. Dasselbe ist, wenn auch schwer, schmelzbar und schmiedbar; von dem Magnet wird es, aber bedeutend schwächer als Eisen, angezogen. An der Luft lässt es sich unverändert aufbewahren und ist auch in Berührung mit Wasser beständig. Von Säuren wird es gelöst, jedoch von Salz- und Schwefelsäure nur schwer, leichter von Salpetersäure, welche es in lösliches salpetersaures Kobaltoxydul = $Co(NO_3)_2$ unter Wasserstoffentwickelung überführt:

$$Co + 2HNO_3 = Co(NO_3)_2 + H_2$$

Kobalt, Salpetersäure, Salpetersaures Kobaltoxydul, Wasserstoff

Technische Verwendung findet das metallische Kobalt nicht.

[1]) Siehe Erkl. 1414.

114). Ueber die Verbindungen des Kobalts.

Frage 280. Was ist über die Kobaltverbindungen im allgemeinen anzuführen?

Erkl. 1415. Das Kobaltoxyduloxyd = Co_3O_4, welches sich keiner der nebenstehenden Verbindungsstufen unterordnen lässt, ist als eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Kobaltoxyd zu betrachten ($Co_3O_4 = CoO + Co_2O_3$). Dasselbe wird durch Glühen von Kobaltonitrat gewonnen.

Erkl. 1416. Eine andere kompliziertere Sauerstoffverbindung = Co_3O_5, bestehend aus: $2CoO + Co_2O_3$, ist in den sog. kobaltsauren Salzen enthalten, welche durch Zusammenschmelzen der Kobaltoxyde mit festen Alkalien entstehen und von denen z. B. das Kaliumsalz die Formel: $K_2O + 3Co_3O_5$ besitzen soll.

Antwort. Das Kobalt bildet hauptsächlich zwei Reihen von Verbindungen:

1). Kobaltoxydul- oder Kobaltoverbindungen, welche das zweiwertige Einzelatom = Co enthalten,

2). Kobaltoxyd- oder Kobaltiverbindungen, in denen, gleich wie in den Eisenoxydverbindungen, das sechswertige Doppelatom = Co_2 als vorhanden anzunehmen ist[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1415 und 1416.

Frage 281. Welche Kobaltoxydulverbindungen besitzen besonderes Interesse,

wie werden dieselben dargestellt und durch welche Eigenschaften sind dieselben ckarakterisiert?

Erkl. 1417. Das dem Kobaltoxydul (CoO) entsprechende Kobaltoxydulhydrat = $Co(OH)_2$ scheidet sich beim Vermischen heisser Lösungen der Kobaltoxydulsalze und Alkalilaugen, bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Anwendung starker Laugen aus:

$$Co(NO_3)_2 + 2KOH = Co(OH)_2 + 2KNO_3$$

Salpetersaures Kobaltoxydul	Kalium-hydroxyd	Kobaltoxydulhydrat	Kaliumnitrat (Salpeter)

Auf Zusatz von verdünnter Alkalilauge scheiden sich dagegen charakteristisch gefärbte basische Salze ab entsprechend der Gleichung:

$$3Co(NO_3)_2 + 5KOH = Co_3(OH)_5NO_3 + 5KNO_3$$

Salpetersaures Kobaltoxydul	Kalium-hydroxyd	Basisch-salpetersaures Kobalt	Kaliumnitrat

Das Kobaltoxydulhydrat = $Co(OH)_2$ bildet ein rosenrotes amorphes Pulver, welches an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zersetzt wird, indem es zugleich seine Farbe ändert. In Säuren löst es sich leicht zu den entsprechenden Salzen.

Erkl. 1418. Neutrales kohlensaures Kobaltoxydul = $CoCO_3$ ist nur auf folgendem Wege darstellbar: Man sättigt eine wässerige Lösung von saurem kohlensaurem Natrium mit Kohlendioxyd und lässt in dieselbe eine Kobaltoxydulsalzlösung einfliessen. Der entstehende schwach rote Niederschlag verwandelt sich (gleichfalls nur bei niedriger Temperatur) in Prismen von der Zusammensetzung: $CoCO_3 + 6H_2O$, welche das sechsfach gewässerte neutrale Karbonat darstellen.

Durch doppelte Umsetzung zwischen Kobaltoxydulsalzen und Alkalikarbonaten in wässeriger Lösung entstehen stets Doppelsalze von Kobaltoxydul- und Alkalikarbonat, die in ihrer Zusammensetzung wechseln.

Erkl. 1419. Von den Halogenverbindungen des Kobalts sei das Kobaltoxydulchlorid oder Chlorkobalt = $CoCl_2$ erwähnt. Aus seinen wässerigen Lösungen, die man am praktischsten beim Erwärmen von Kobaltoxydul mit verdünnter Salzsäure erhält, scheidet es sich nach genügender Konzentration als sechsfach gewässertes Salz = $CoCl_2 + 6H_2O$ in karminroten Prismen aus, welche in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich sind. Bei mässigem Erhitzen verliert dieses Salz 2 Molekule Wasser, nimmt pfirsichblutrote Farbe an, bei 120° weitere 2 Molekule unter Violettfärbung, indem bei letzterer Temperatur zweifach gewässertes Salz zurückbleibt. Charakteristisch ist, dass dieses Salz bei gesteigerter Wärmezufuhr blau wird, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, d. h. ohne Wasser abzugeben.

Einen ähnlichen Umschlag erleiden die roten

Antwort. Von den Kobaltoxydulverbindungen besitzen besondere Wichtigkeit:

a). das Kobaltoxydul = CoO,

b). das salpetersaure Kobaltoxydul = $Co(NO_3)_2$,

c). das schwefelsaure Kobaltoxydul = $CoSO_4$

d). das kieselsaure Kobaltoxydul von wechselnder Zusammensetzung, meist zusammen mit anderen Silikaten als Bestandteil der sogen. Smalten.

1). Das **Kobaltoxydul** oder Kobaltoxyd = CoO entsteht unter anderem aus dem Kobaltoxydulhydrat[1]) = $Co(OH)_2$ durch Erhitzen unter Luftabschluss, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O$$

Kobaltoxydulhydrat	Kobaltoxydul	Wasser

Dasselbe bildet ein grünes Pulver, welches sich in Säuren unter Bildung der betr. Salze leicht auflöst. Von starken alkalischen Laugen wird es in der Wärme gleichfalls gelöst und von schmelzendem Alkali in nicht näher untersuchte sog. kobaltsaure Alkalisalze übergeführt[2]).

2). Das **salpetersaure Kobaltoxydul** oder Kobaltonitrat = $Co(NO_3)_2$ wird durch Auflösen von metallischem Kobalt in verdünnter Salpetersäure am einfachsten gewonnen. Hierbei entsteht es in Lösung gemäss der Gleichung:

$$Co + 2HNO_3 = Co(NO_3)_2 + H_2$$

Kobalt	Salpetersäure	Salpetersaures Kobaltoxydul	Wasserstoff

Beim Eindampfen der so erhaltenen tiefroten Lösung scheidet es sich in rotgefärbten monoklinen Tafeln ab, welche wasserhaltig sind und die folgende Zusammensetzung besitzen: $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$. Es ist sehr hygroskopisch, zerfliesst daher an feuchter Luft und wird

---

[1]) Siehe Erkl. 1417.

[2]) Siehe die Erkl. 1418 und 1419.

wässerigen Lösungen des Chlorids sowohl beim Erhitzen als durch Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure.

Auf diesen leichten Farbenwechsel ist auch die Anwendung wässeriger Kobaltchloridlösungen als sog. Zauber- oder sympathetische Tinte zurückzuführen, indem mittelst einer solchen Lösung auf Papier geschriebene Zeichen, weil blassrot, kaum sichtbar sind und erst durch Erwärmen, wobei dieselben blaue Farbe annehmen, deutlich lesbar werden.

Erkl. 1420. Ueber die Verwendung des Kobaltonitrats zum Nachweis der Aluminiumverbindungen siehe Erkl. 1003.

Erkl. 1421. Das Kobaltsulfür = CoS scheidet sich auf Zusatz von Schwefelalkalien zu den neutralen Kobaltsalzlösungen, z. B. einer solchen von Kobaltosulfat, entsprechend der Gleichung:

$$CoSO_4 + K_2S = CoS + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Kobaltoxydul, Schwefelkalium, Kobaltsulfür, Schwefelsaures Kalium

als schwarzer Niederschlag aus, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Diese Reaktion ist für die Kobaltoxydulsalzlösungen sehr charakteristisch. Von sonstigen Umsetzungen der letzteren seien noch erwähnt:

1). Diejenige, welche auf Zusatz von Alkalilauge eintritt und zur Bildung von basischem blauem Salz bezw. zur Abscheidung von unlöslichem rötlichem Kobaltoxydulhydrat führt. Ammoniak erzeugt einen grünen Niederschlag von basischem Salz, das sich im Ueberschuss mit brauner Farbe löst. Die Lösung wird an der Luft allmählich rot.

2). Diejenige, welche — nach einiger Zeit — in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Kobaltoxydulsalze durch salpetersaures Alkali hervorgerufen wird; beide Reagentien wirken im Sinne der folgenden Gleichungen auf einander ein:

$$CoSO_4 + 6KNO_2 + C_2H_4O_2 = K_2SO_4$$

Schwefelsaures Kobalt, Kaliumnitrit, Essigsäure, Schwefelsaures Kalium

$$Co(NO_2)_3 + 3KNO_2 + C_2H_3O_2K$$

Salpetrigsaures Kobaltoxydkalium, Essigsaures Kalium

Neben essigsaurem Kalium entsteht ein kompliziertes Doppelsalz von Kobaltikaliumnitrit, welches gelbe Farbe besitzt, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich ist, und daher durch Zusatz des letzteren Lösungsmittels leicht vollständig ausgeschieden werden kann, so dass diese Methode zur Kobaltbestimmung sehr geeignet ist.

Erkl. 1022. Es ist nicht bekannt, welche Zusammensetzung das einen Bestandteil der Smalten bildende kieselsaure Kobaltoxydul besitzt. Die Smalten selbst wechseln je nach den angewandten Mengen der Bestandteile in ihrer

von Wasser leicht gelöst. Beim Erhitzen verliert es zunächst Wasser, nimmt zugleich violette Farbe an, schmilzt gegen 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem Stickstofftetroxyd und Sauerstoff entweichen, während Kobaltoxyd zurückbleibt:

$$4Co(NO_3)_2 = 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

Salpetersaures Kobaltoxydul, Kobaltoxyd, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff

Lösungen des Kobaltonitrats, welche intensiv rot gefärbt sind, bilden ein in Laboratorien vielfach gebräuchliches Reagens [1]).

3). Das **schwefelsaure Kobaltoxydul** [2]) oder Kobaltosulfat $= CoSO_4$ entsteht in wässeriger Lösung bei der Behandlung des Kobaltoxyduls mit verdünnter Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$CoO + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2O$$

Kobaltoxydul, Schwefelsäure, Schwefelsaures Kobaltoxydul, Wasser

Aus seinen konzentrierten Lösungen scheidet es sich bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Prismen ab, welche die Zusammensetzung: $CoSO_4 + 7H_2O$ haben und mit dem Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7H_2O$) isomorph sind. Wie letzteres, vermag auch das Kobaltosulfat mit Alkalisulfaten charakteristische Doppelsalze zu bilden. Es ist im Wasser leicht löslich, verliert beim Erhitzen (bis gegen 100°) 6 Molekule Wasser, indem das Salz: $CoSO_4 + H_2O = CoH_2SO_5$ zurückbleibt, welches erst oberhalb 200° in das wasserfreie Sulfat ($CoSO_4$) übergeht. In wasserfreier Form ist das schwefelsaure Kobaltoxydul — im Gegensatze zum salpetersauren Salz — beständig.

4). **Kieselsaures Kobaltoxydul** [3]) bildet in Gemeinschaft mit Kalium- und Natriumsilikat den Hauptbestandteil der sog. Smalten. Diese werden bei der Verarbeitung der kobalt- und nickelhaltigen Erze gewonnen, indem das beim Rösten

---

[1]) Siehe Erkl. 1420.
[2]) „ „ 1421.
[3]) „ „ 1422.

chemischen Zusammensetzung sehr; so bewegt sich z. B. der Gehalt an Kobaltoxydul zwischen 2 und 7%, der an Siliciumdioxyd zwischen 66 und 72%, der Gehalt an Alkali zwischen 2 und 21%. Ausserdem finden sich stets Spuren von Thonerde, Eisenoxydul und Arsensäure darin vor, welche aus den verwandten Erzen herrühren. Die Darstellung der Smalten geschieht in den sog. Blaufarbenwerken.

Vom Ultramarin lässt sich die Smalte leicht unterscheiden. Beim Uebergiessen mit Säuren wird ersteres[1]) unter Schwefelwasserstoffentwickelung entfärbt, letztere bleibt dagegen unverändert.

Erkl. 1423. Ueber das Kobaltultramarin oder *Thénard*sche Blau vergl. Erkl. 1003.

Erkl. 1424. Unter dem Namen „Rinmanns Grün" oder grüner Zinnober befindet sich ein Produkt im Handel, welches folgendermassen bereitet wird: Lösungen von Kobaltoxydul- und Zinksalzen werden durch Alkalikarbonat gefällt, der aus den Karbonaten beider Metalle bestehende Niederschlag wird getrocknet und geglüht. Hierdurch entsteht eine Verbindung wechselnder Mengen von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul, der sog. grüne Zinnober oder das *Rinmann*sche Grün.

[1]) Siehe Erkl. 1071.

der betr. Erze erhaltene „Röstgut" in einem Glasofen mit Quarz und Pottasche bezw. Soda oder mit einem Gemische beider zusammengeschmolzen wird. Während sich am Boden des Tiegels eine Masse ansammelt, welche Nickel und die übrigen Beimengungen enthält, bildet sich ein geschmolzenes blaues Glas, die sog. Smalte, welche vorsichtig von dem Bodensalz, der sog. Kobaltspeise, ab- und heiss in Wasser gegossen wird, wodurch die Schmelzmasse zersplittert und sich nun leicht pulverisieren lässt. Nach dem sorgfältigsten Schlämmen resultiert die eigentliche Smalte, welche zum Färben von Papier und wegen ihrer Beständigkeit als Wasserfarbe sowie in der Porzellanmalerei vielfache Anwendung findet, wiewohl sie in der letzten Zeit durch das künstliche Ultramarin mehr und mehr verdrängt worden ist[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1423 und 1424.

Frage 282. Was ist über die Kobaltoxydverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und ihren Eigenschaften anzuführen?

Erkl. 1425. Die Kobaltoxydsalze sind sehr unbeständig und nur als Doppelsalze mit anderen Salzen oder in Verbindung mit Ammoniak sicher bekannt. Von Doppelsalzen des Kobaltoxyds besitzt besonderes Interesse das zum analytischen Nachweise des Kobalts sowie zur Trennung des letzteren vom Nickel dienende Kobaltikaliumnitrit $= Co_2(NO_2)_6 + 6KNO_2$, welches bereits in Erkl. 1421 besprochen ist.

Erkl. 1426. Die dem Kobaltoxyd entsprechenden Hydroxyde sind nicht eingehender untersucht.

Wenn Wasser, in welchem Kobaltoxydulhydrat suspendiert ist, mit Chlor gesättigt wird, so erhält man einen braunschwarzen Niederschlag, welcher aus Kobaltoxydhydrat oder Kobaltihydroxyd $= Co_2(OH)_6$ besteht. Die Bildung desselben entspricht der Gleichung:

$$2Co(OH)_2 + 2H_2O + Cl_2 = Co_2(OH)_6 + 2HCl$$

Kobaltoxydulhydrat, Wasser, Chlor, Kobaltoxydhydrat, Chlorwasserstoffsäure

Auch wasserärmere Hydrate sind erhalten, aber nicht näher beschrieben.

Antwort. Von den Kobaltoxydverbindungen[1]), welche im allgemeinen durch grosse Unbeständigkeit gegenüber den Oxydulverbindungen charakterisiert sind, besitzt praktische Bedeutung nur das Kobaltoxyd $= Co_2O_3$.

Dasselbe[2]) entsteht beim Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul, indem dieses gemäss der Gleichung:

$$4Co(NO_3)_2 = 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

Salpetersaures Kobaltoxydul, Kobaltoxyd, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff

unter Entwickelung von Sauerstoff und Stickstofftetroxyd in Kobaltoxyd $= Co_2O_3$ übergeführt wird. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches bei Rotglut in Kobaltoxyduloxyd $= Co_3O_4$, bei Weissglut in Kobaltoxydul[3]) übergeht entsprechend den Gleichungen:

$$6Co_2O_3 = 4Co_3O_4 + O_2$$

Kobaltoxyd, Kobaltoxyduloxyd, Sauerstoff

[1]) Siehe Erkl. 1425.
[2]) „ „ 1426.
[3]) „ „ 1427.

Erkl. 1427. Ueber die Anwendung des Kobaltoxyds zur Entwickelung von Sauerstoff aus Chlorkalklösungen vergl. Erkl. 869.

Erkl. 1428. Das Kobalt als Oxydverbindung kommt ferner noch in einer Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen vor, wie Roseokobaltchlorid = $Co_2Cl_6 . 10NH_3 + 2H_2O$, Purpureokobaltchlorid = $Co_2Cl_5 . 10NH_3$ u. s. w. Ersteres bildet sich, wenn eine Lösung von Kobaltchlorid mit Ammoniak versetzt wird, bis das zunächst entstandene Kobaltoxydulhydrat = $Co(OH)_2$ sich wieder löst. Beim Stehenlassen geht die anfangs braune Lösung in eine rote über und aus dieser scheidet sich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure das Roseokobaltchlorid als roter kristallinischer Niederschlag aus, während beim Kochen das Purpureokobaltchlorid als rotes Pulver ausfällt. Praktische Bedeutung haben diese und ähnliche Verbindungen indessen nicht.

$$2Co_2O_3 = 4CoO + O_2$$

$2Co_2O_3$	$4CoO$	O_2
Kobaltoxyd	Kobaltoxydul	Sauerstoff

In Schwefelsäure löst es sich zu Oxydulsalz, indem Sauerstoff frei wird gemäss der Gleichung:

$$2Co_2O_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 4H_2O + O_2$$

$2Co_2O_3$	$4H_2SO_4$	$4CoSO_4$	$4H_2O$	O_2
Kobaltoxyd	Schwefelsäure	Schwefelsaures Kobaltoxydul	Wasser	Sauerstoff

Von Salzsäure wird es[1]) beim Erwärmen unter Chlorentwickelung gelöst und zugleich ins Oxydulsalz (Kobaltchlorür) verwandelt:

$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

Co_2O_3	$6HCl$	$2CoCl_2$	$3H_2O$	Cl_2
Kobaltoxyd	Chlorwasserstoffsäure	Kobaltchlorür	Wasser	Chlor

[1]) Siehe Erkl. 1428.

VI. Ueber das Nickel.

Symbol = Ni. Atomgewicht = 58,5. Vierwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Nickels.

Frage 283. Was ist über das metallische Nickel hinsichtlich seiner Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

Erkl. 1429. Ueber den Ursprung der Bezeichnung „Nickel“ vergl. Erkl. 1413.

Erkl. 1430. Das Nickel, welches zu den seltenen Metallen gehört, findet sich meist zusammen mit Kobalt. Das wichtigste Nickelerz ist der hexagonal kristallisierende Kupfernickel = NiAs, welcher wegen der kupferroten Farbe von den Bergleuten so genannt wurde, die anfänglich auch Kupfer in demselben vermuteten. Dieses Erz findet sich hauptsächlich in Sachsen, Böhmen und Hessen. Von den übrigen für die Gewinnung des Nickels gleichfalls wichtigen Erzen seien der Nickelglanz oder Nickelarsenikkies = $NiAs_2 + NiS_2$ sowie der Haarkies = NiS erwähnt.

Erkl. 1431. Das metallische Nickel wird nach verschiedenen Verfahren aus seinen Erzen gewonnen. Bei der Darstellung des Kobalts

Antwort. Das metallische Nickel[1]), welches dem Kobalt sehr ähnlich ist und unter anderem auch das gleiche Atomgewicht wie dieses besitzt, lässt sich aus seinen Verbindungen[2]) in analoger Weise gewinnen wie das Kobalt. So entsteht[3]) dasselbe

1). beim Glühen von Nickeloxydul mit Kohle entsprechend der Gleichung:

$$NiO + C = Ni + CO$$

NiO	C	Ni	CO
Nickeloxydul	Kohlenstoff (Kohle)	Nickel	Kohlenstoffmonoxyd

2). durch Erhitzen des Nickeloxyduls im Wasserstoffstrome gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 1429.
[2]) „ „ 1430.
[3]) „ „ 1431.

vergl. Erkl. 1413 entsteht ein Regulus, die sog. Kobaltspeise, welche hauptsächlich Eisen, Nickel und Arsen enthält. Um daraus das Nickel zu isolieren, wird dieselbe zerkleinert, mit Schwefel gemengt und unter Luftabschluss erhitzt, wobei das Arsen als Schwefelverbindung entweicht, während das Eisen in Eisenoxyd und das Nickel in Schwefelnickel = NiS oder schwefelsaures Nickel = $NiSO_4$ übergeht. Bei gesteigertem Glühen gehen beide in Nickeloxydul = NiO über, und aus diesem wird durch Reduktion mit Kohle metallisches Nickel gewonnen.

Auch auf nassem Wege lassen sich Kobalt und Nickel aus den Erzen getrennt abscheiden. Nachdem das kobalt- und nickelhaltige Erz geröstet ist, wird es mit Salzsäure behandelt. Die so entstandene Lösung enthält Eisenchlorür, welches zunächst mit Chlorkalk in Chlorid verwandelt und dann durch Zusatz von Kalkmilch abgeschieden wird. Die vom Niederschlag abgegossene Lösung wird nach dem Ansäuren mit Schwefelwasserstoff behandelt und auf diese Weise Arsen, Antimon, Kupfer etc. in Form ihrer unlöslichen Schwefelverbindungen niedergeschlagen. Nunmehr enthält die Lösung nur Kobalt und Nickel als Chloride. Bei der Behandlung mit Chlorkalk wird das Kobalt als unlösliches Kobaltidoxyd und aus der filtrierten Lösung das Nickel mittelst Kalkmilch als Oxydulhydrat ausgefällt, welches nach dem Umlösen und Trocknen behufs Ueberführung in Oxydul = NiO geglüht wird. Das Nickeloxydul geht schliesslich beim Glühen mit Kohle in metallisches Nickel über.

Diese Reduktion wird meist in folgender Weise ausgeführt: Das Nickeloxydul wird mit Kohle oder leicht verkohlenden Substanzen und minderwertigem Oel zu einem steifen Brei angerührt. Nachdem letzterer tüchtig durchgeknetet ist, wird er in würfelförmige Stücke geschnitten, welche nach dem Trocknen heftig geglüht werden. Das reduzierte Metall ballt sich zusammen, behält aber Würfelform bei und bildet so das technische (würfelförmige) Nickel des Handels.

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

NiO	H₂	Ni	H₂O
Nickeloxydul	Wasserstoff	Nickel	Wasser

und es hinterbleibt in absolut reiner Form;

3). beim Glühen seines kohlensauren oder oxalsauren Salzes in einer Wasserstoffatmosphäre, indem hierbei seine Bildung im Sinne der Gleichungen erfolgt:

$$NiCO_3 + H_2 = Ni + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Nickeloxydul, Wasserstoff, Nickel, Kohlendioxyd, Wasser

$$NiC_2O_4 + 2H_2 = Ni + 2CO + 2H_2O$$

Oxalsaures Nickeloxydul, Wasserstoff, Nickel, Kohlenstoffmonoxyd, Wasser

Das metallische Nickel besitzt fast silberweisse Farbe, starken Glanz und bedeutende Zähigkeit. Sein spezifisches Gewicht beträgt 8,8 bezw. 9, indem durch Wasserstoff reduziertes Nickel nach den meisten Angaben ein solches von 9,1 besitzt, während dasjenige des geschmolzenen Metalls ungefähr 8,8 beträgt. Es ist magnetisch wie das Eisen und schmilzt etwas niedriger als dieses. An der Luft ist es beständig. Während es in verdünnter Schwefel- und Salzsäure nicht leicht löslich ist, wird es von Salpetersäure glatt gelöst, indem die entsprechenden Oxydulsalze gebildet werden. Das metallische Nickel findet hauptsächlich wegen seiner Luftbeständigkeit eine ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation gewisser Legierungen, von denen unten die Rede sein wird.

115). Ueber die Verbindungen des Nickels.

Frage 284. Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Nickels bemerkenswert?

Antwort. Das Nickel bildet hauptsächlich Verbindungen der Oxydulreihe [1]), welche sich vom Nickeloxydul = NiO ableiten.

Erkl. 1432. Salze des Nickels, welche dem Nickeloxyde = Ni_2O_3 entsprechen, sind nicht bekannt.

[1]) Siehe Erkl. 1432.

Frage 285. Was ist über die wichtigeren Nickelverbindungen anzuführen?

Erkl. 1433. Die Verbindungen des Nickels entsprechen im allgemeinen völlig denen des Kobalts; zwischen beiden besteht auch Isomorphismus.

Erkl. 1434. Das Nickeloxyd = Ni_2O_3, welches durch Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Nickeloxydul}}{2Ni(NO_3)_2} = \underset{\text{Nickeloxyd}}{Ni_2O_3} + \underset{\text{Stickstoffpentaoxyd}}{N_2O_5} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2NO_2}$$

erhalten wird, gleicht dem Kobaltoxyd (Co_2O_3) und bildet wie dieses ein schwarzes Pulver. In Säuren löst es sich auf und zwar in sauerstoffhaltigen unter Freiwerden von Sauerstoff, in den Halogenwasserstoffsäuren unter Entwickelung von Chlor, Brom etc. gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Nickeloxyd}}{2Ni_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Nickeloxydul}}{4NiSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

$$\underset{\text{Nickeloxyd}}{Ni_2O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Nickelchlorür}}{2NiCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Beim Glühen verwandelt es sich, wie das Kobaltoxyd, unter Abgabe von Sauerstoff in Oxydul.

Das dem Nickeloxyd entsprechende Hydroxyd = $Ni_2(OH)_6$ lässt sich beim Durchleiten von Chlor durch Nickelhydroxydul suspendiert enthaltendes Wasser darstellen. Hierbei entsteht es im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Nickelhydroxydul}}{2Ni(OH)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Nickeloxydhydrat}}{Ni_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl}$$

Gleichzeitig wird jedoch durch die gebildete Salzsäure ein Teil des Oxydhydrates als Nickelchlorür gelöst. Dasselbe bildet ein braunes Pulver, verhält sich gegen Säuren wie das Oxyd und verwandelt sich beim Glühen zunächst in Oxyd, darauf in Oxydul.

Erwähnt sei, dass auch ein Nickeloxyduloxyd = Ni_3O_4 bekannt ist.

Erkl. 1435. Es ist zu beachten, dass Nickelhydroxydul, welches aus der Lösung eines Salzes mittelst Alkalien niedergeschlagen ist, äusserst hartnäckig Spuren von Alkali zurückhält und nur durch wiederholtes Auswaschen mit kochendem Wasser von denselben befreit werden kann.

Erkl. 1436. Die Salze des Nickels (Nickeloxydulsalze) sind in wasserfreier Form gelb, in wasserhaltiger grün gefärbt und lösen sich auch mit letzterer Farbe in Wasser. Gegen Reagentien zeigen die Lösungen der Nickeloxydulsalze

Antwort. Wichtigkeit besitzen vorwiegend die folgenden Verbindungen[1]) des Nickels:

a). Nickeloxydul . . = NiO,
b). Nickelhydroxydul . = $Ni(OH)_2$,
c). Salpetersaures Nickeloxydul . . . . = $Ni(NO_3)_2$,
d). Nickelchlorür . . = $NiCl_2$,
e). Schwefelsaures Nickeloxydul . . . . = $NiSO_4$.

1). Das **Nickeloxydul** = NiO bildet sich unter anderem beim Glühen von Nickelhydroxydul gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Nickelhydroxydul}}{Ni(OH)_2} = \underset{\text{Nickeloxydul}}{NiO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Es[2]) stellt — auf diese Weise gewonnen — ein aschgraues Pulver dar, welches sich in Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. leicht auflöst unter Bildung des entsprechenden Salzes (Chlorid, Sulfat etc.).

2). Das **Nickelhydroxydul** oder Nickeloxydulhydrat = $Ni(OH)_2$ scheidet sich auf Zusatz von Alkalien[3]) zu den wässerigen Lösungen der Salze, z. B. einer solchen von Nickelnitrat, im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Nickeloxydul}}{Ni(NO_3)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Nickelhydroxydul}}{Ni(OH)_2} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{2NaNO_3}$$

als apfelgrüner Niederschlag aus, welcher in Kali- oder Natronlauge unlöslich, in Ammoniak dagegen mit blauer Farbe löslich ist. Von Säuren wird das Oxydulhydrat gelöst, so geht dasselbe bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure in Nickelchlorür über entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Nickelhydroxydul}}{Ni(OH)_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Nickelchlorür}}{NiCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

---

1) Siehe Erkl. 1433.
2) „ „ 1434.
3) „ „ 1435.

z. B. eine solche von Nickelsulfat folgendes Verhalten:

1). Natrium- und Kaliumhydroxyd erzeugen einen grünen Niederschlag von Nickelhydroxydul, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist:

$$NiSO_4 + 2KOH = Ni(OH)_2 + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Nickeloxydul, Kaliumhydroxyd, Nickelhydroxydul, Schwefelsaures Kalium

2). Salmiakgeist fällt gleichfalls Hydroxydul, welches sich im überschüssigen Reagens mit blauer Farbe löst.

3). Ammoniumsulfhydrat bedingt gemäss der Gleichung:

$$NiSO_4 + 2NH_4SH = NiS + (NH_4)_2SO_4 + H_2S$$

Schwefelsaures Nickel, Ammoniumsulfhydrat, Nickelsulfid, Schwefelsaures Ammon, Schwefelwasserstoff

Abscheidung von schwarzem Nickelsulfid. Letzteres ist wie das auf gleiche Weise entstehende Kobaltsulfid in Chlorwasserstoffsäure unlöslich.

Erkl. 1437. Interessant ist das Verhalten des Nickelnitrats gegen Salmiakgeist. Wird nämlich das trockene Nitrat in heissem Salmiakgeist gelöst, so scheiden sich aus der gesättigten Lösung beim Erkalten grosse blaue oktaedrische Kristalle von Nickelnitrat-Ammoniak $= Ni(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$ aus, welche sich an der Luft unter Ammoniakabgabe in salpetersaures Nickel zurückverwandeln, von Wasser aber unverändert aufgelöst werden.

Erkl. 1438. Salpetrigsaures Nickel $= Ni(NO_2)_2$, welches durch Wechselzersetzung wässeriger Lösungen von salpetrigsaurem Baryum und schwefelsaurem Nickeloxydul entsprechend der Gleichung:

$$Ba(NO_2)_2 + NiSO_4 = Ni(NO_2)_2 + BaSO_4$$

Salpetrigsaures Baryum, Schwefelsaures Nickeloxydul, Salpetrigsaures Nickeloxydul, Schwefelsaures Baryum

entsteht und durch Eindampfen der von unlöslichem Baryumsulfat abfiltrierten Lösung erhalten wird, ist durch seine Eigenschaft ausgezeichnet, mit den salpetrigsauren Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle eine Reihe kristallisierender Doppelsalze zu bilden.

Erkl. 1439. Durch kohlensaure Alkalien entstehen in den Nickeloxydulsalzlösungen apfelgrüne Niederschläge von basischen Karbonaten wechselnder Zusammensetzung. Das neutrale kohlensaure Nickeloxydul lässt sich nur durch anhaltendes Erhitzen von wässerigen Nickelchlorürlösungen mit kohlensaurem Calcium in geschlossenen Gefässen auf 150° gewinnen. Im letzteren Falle bildet es sich im Sinne der folgenden Gleichung:

Beim Glühen zersetzt es sich unter Wasserverlust in Nickeloxydul:

$$Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$$

Nickelhydroxydul, Nickeloxydul, Wasser

3). Das **salpetersaure Nickeloxydul** [1]) oder Nickelnitrat $= Ni(NO_3)_2$, welches in Lösung beim Uebergiesen von metallischem Nickel, Nickeloxydul oder Nickelhydroxydul erhalten wird, scheidet sich aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung in smaragdgrünen monoklinen Säulen ab, welche die Zusammensetzung: $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ besitzen, in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich sind und an feuchter Luft bereits (infolge ihrer grossen Hygroskopizität) zerfliessen [2]). Beim Glühen verwandelt es sich zunächst in (gelbes) basisches Salz:

$$2Ni(NO_3)_2 = Ni_2O(NO_3)_2 + N_2O_5$$

Salpetersaures Nickeloxydul, Basisch-salpetersaures Nickeloxydul, Salpetersäureanhydrid

darauf in Nickeloxyd entsprechend der Gleichung:

$$Ni_2O(NO_3)_2 = Ni_2O_3 + 2NO_2$$

Basisch-salpetersaures Nickeloxydul, Nickeloxyd, Stickstofftetroxyd

und schliesslich, indem das Oxyd weiter Sauerstoff verliert, in Oxydul gemäss der Gleichung:

$$2Ni_2O_3 = 4NiO + O_2$$

Nickeloxyd, Nickeloxydul, Sauerstoff

4). Das **Nickelchlorür** $= NiCl_2$, welches sich ausser beim Auflösen von Nickelmetall, Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat in Chlorwasserstoffsäure auch durch Erhitzen von fein verteiltem metallischem Nickel (sog. Nickelschwamm) im Chlorstrome gemäss der Gleichung:

$$Ni + Cl_2 = NiCl_2$$

Nickel, Chlor, Nickelchlorür

darstellen lässt, bildet [3]) nach letztgenannter Methode gewonnen glänzende, gelbe, wasserfreie, leicht sublimierbare

[1]) Siehe Erkl. 1436.
[2]) „ die Erkl. 1437—1439.
[3]) „ Erkl. 1440.

$$NiCl_2 + CaCO_3 = NiCO_3 + CaCl_2$$

Nickelchlorür — Kohlensaures Calcium — Kohlensaures Nickeloxydul — Chlorcalcium

Werden Nickeloxydulsalzlösungen mit sauren kohlensauren Alkalien vermischt, so entstehen Doppelkarbonate, z. B. gemäss der Gleichung:

$$NiCl_2 + 2NaHCO_3 = NiNa_2(CO_3)_2 + 2HCl$$

Nickelchlorür — Saures kohlensaures Natrium — Kohlensaures Nickeloxydulnatrium — Chlorwasserstoffsäure

Erkl. 1440. Festes Nickelchlorür vermag schon bei gewöhnlicher Temperatur ³/₄ seines Gewichtes an Ammoniakgas zu absorbieren, wobei es zu einem weissen Pulver von der Zusammensetzung: $NiCl_2 + 6NH_3$ zerfällt. Eine gleich zusammengesetzte Verbindung scheidet sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Auflösung von Nickelchlorür in Salmiakgeist aus und zwar in Form blauer Oktaeder.

Erkl. 1441. Schriftzüge, welche mittelst einer wässerigen Auflösung von Nickelchlorür auf Papier übertragen werden, sind bei gewöhnlicher Temperatur (wegen ihrer schwachen grünen Farbe) kaum sichtbar, werden beim Erhitzen aber deutlich sichtbar und zwar in gelber Farbe. Hierauf beruht die Anwendung des Nickelchlorürs als sympathetische Tinte. Verwendet man ferner eine Lösung von Nickelchlorür und Kobaltchlorür, so erscheinen die Schriftzüge beim Erwärmen grün, indem die in der Hitze gelbe Farbe des Nickelchlorürs mit der blauen vom Kobaltchlorür herrührenden Farbe ein Grün liefert. Ein solches Gemisch wird unter anderem zur Erzeugung sog. Vexierbilder benutzt. Malt man z. B. mit einer Kobaltnickelchlorürlösung auf einer Landschaft Laub und Gras, so erscheinen letztere bei gewöhnlicher fast weiss, beim Erwärmen grün, indem zugleich der Eindruck einer Winter- bezw. Sommerlandschaft geweckt wird.

Erkl. 1442. Von Verbindungen des Nickels mit Schwefel ist das Einfachschwefelnickel oder Nickelmonosulfid = NiS (vergl. Erkl. 1436) bereits erwähnt. In der Natur findet sich dasselbe als Haarkies oder Millerit, welcher gelbe haarförmige hexagonal-rhomboedrische Prismen darstellt. Das Zweifachschwefelnickel oder Nickeldisulfid, welches auch künstlich erhalten ist, bildet einen Bestandteil des Nickelglanzes = $NiS_2 + NiAs_2$. Ausserdem sind noch verschiedene Mehrfachschwefelnickel beschrieben, die aber keine Wichtigkeit besitzen.

Erkl. 1443. Aus einer heiss gesättigten Lösung des Nickelsulfats in Salmiakgeist scheiden sich beim Eindampfen säulenförmige Kristalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak aus = $NiSO_4 + 4NH_3 + 2H_2O$. In Wasser ist dasselbe unzersetzt löslich, beim Kochen der wässerigen Lösungen tritt dagegen Zersetzung ein.

Kristallblättchen, während es sich aus seinen konzentrierten wässerigen Lösungen in grünen monoklinen wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung: $NiCl_2 + 6H_2O$ abscheidet. Letztere sind in Wasser leicht löslich und verwandeln sich beim Erhitzen unter Wasserverlust in gelbes wasserfreies Salz.

Aehnlich dem Kobaltchlorür findet auch die analoge Nickelverbindung Verwendung als sympathetische Tinte [1]) u. s. w.

5). Das **schwefelsaure Nickeloxydul** [2]) oder Nickelsulfat = $NiSO_4$ entsteht in Lösung beim Behandeln von fein verteiltem Nickel, Nickeloxydul oder Nickelhydroxydul mit Schwefelsäure. Nach dem Eindampfen der so erhaltenen Lösungen scheidet es sich bei gewöhnlicher Temperatur als dunkelgrüne rhombisch-hemiedrische Kristallmasse von der Formel = $Ni(SO_4) + 7H_2O$ aus, bei höherer Temperatur (30—40°) in Formen des quadratischen Systems und bei 50—70° in monoklinen Formen beiderseits mit 6 Molekulen Wasser ($NiSO_4 + 6H_2O$). In Wasser ist es leicht [3]), in Alkohol gar nicht löslich und beim Erhitzen verwandelt es sich in gelbes wasserfreies Salz ($NiSO_4$). Letzteres geht beim Glühen in Nickeloxydul unter Austritt von Schwefeltrioxyd über und unterscheidet sich dadurch von dem bei Glühtemperatur beständigen schwefelsauren Kobaltoxydul [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1441.
[2]) „ „ 1442.
[3]) „ die Erkl. 1443 und 1444.
[4]) „ Erkl. 1445.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

1043. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 1042. — Seite 449—464.
Mit 2 Figuren.

FEB 19 1892



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach System Kleyer bearbeitet von W. Steffen, Chemiker.

Fortsetzung von Heft 1042 — Seite 449—464. Mit 2 Figuren.

Inhalt:

Stuttgart 1891.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, **erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und **zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc.,** so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden und Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden und praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung zur **Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1444. Das schwefelsaure Nickel vermag mit den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle Doppelsalze zu bilden. Dieselben entstehen beim Eindampfen einer wässerigen Auflösung der betr. Salze. Unter diesen besitzt das schwefelsaure Nickelammonium = $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ Wichtigkeit, weil es vielfach zum sog. Vernickeln benutzt wird.

Erkl. 1445. Die Nickeloxydulsalze der Schwefligsäure, Phosphorsäuren, Arsen- und Antimonsäuren sind gleichfalls bekannt, haben aber keinerlei Wichtigkeit.

---

116). Ueber die Legierungen des Nickels.

Frage 286. Was ist über die wichtigeren Legierungen des Nickels hervorzuheben?

Antwort. Von besonderer Wichtigkeit sind die folgenden Legierungen[1]) des Nickels:

a). Nickelkupfer,

b). Nickelkupferzink.

1). Das Nickelkupfer, welches leicht durch Zusammenschmelzen von Nickel und Kupfer erhalten wird, besitzt grosse Härte und Dehnbarkeit, sowie eine um so weissere Farbe, je mehr Nickel darin enthalten ist. Vermöge ihrer geringen Oxidierbarkeit und grossen Beständigkeit ist eine aus 25 % Nickel und 75 % Kupfer bestehende Legierung seit 1873 von dem Deutschen Reiche als Material für die sog. Nickelmünzen (Fünf-, Zehn- und später auch Zwanzigpfennigstücke) angenommen, nachdem die Schweiz bereits seit 1850 nickelhaltige Scheidemünzen eingeführt hat.

2). Aus einer Nickelkupferzinklegierung besteht das sog. Argentan oder Neusilber, welches gewöhnlich 25 % Nickel, 50 % Kupfer und 25 % Zink enthält und durch eine besondere Art des Zusammenschmelzens dieser drei Bestandteile erhalten wird. Das Neusilber dient hauptsächlich zur Herstellung von Geschirr, Tisch- und Küchengerät[2])

[1]) Siehe Erkl. 1446.
[2]) „ die Erkl. 1447 und 1448.

Erkl. 1446. Zur Herstellung der Nickellegierungen verwendet man seit einigen Jahren ein Metall, welches aus den neukaledonischen Nickelerzen gewonnen wird. Letztere stellen grün gefärbte wasserhaltige Nickelsilikate dar, sind frei von Schwefel und Arsen, sowie arm an Kupfer und Kobalt. Aus ihnen gewinnt man ein sehr reines Metall meist auf nassem Wege (vergl. Erkl. 1431).

Erkl. 1447. Chinasilber ist Neusilber, welches auf galvanischem Wege versilbert ist. Dasselbe hat gegenüber dem versilberten Kupfer, der sog. plattierten Waare, den Vorzug, dass es infolge der Abnützung nicht rot durchscheint, wie es bei letzterem infolge der roten Farbe des Kupfers der Fall ist.

Erkl. 1448. Zum galvanischen Vernickeln verwendet man das wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht rein zu erhaltende Nickelammonsulfat = $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Eine bei 20° konzentrierte Lösung dieses Salzes dient als Vernickelungsbad und als Elektrode verwendet man eine Platte von reinem Nickel. Hauptsächlich werden Eisen und Stahl vernickelt, z. B. die dem Anlaufen oder Rosten ausgesetzten Metallteile von Maschinen, gewisse Schiesswaffen, Werkzeuge, chirurgische Instrumente, Ketten, Hausgerät u. s. w.

Ein zweites Verfahren, Eisenwaren zu vernickeln, wird in der Weise ausgeführt, dass man letztere Gegenstände in einer Lösung von Chlorzink und Nickelsulfat erhitzt.

VII. Ueber das Zink.

Symbol = Zn. Atomgewicht = 65. Zweiwertig.

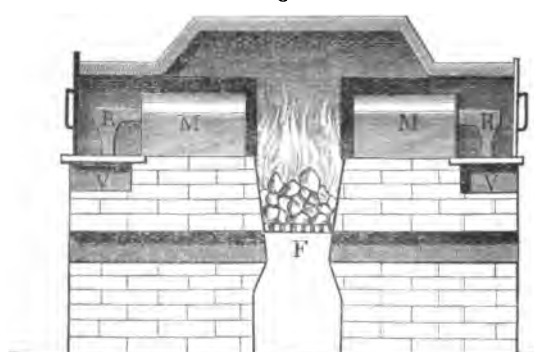
Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Zinks.

Frage 287. Auf welche Weise wird metallisches Zink gewonnen?

Erkl. 1449. Obgleich Messing[1]), eine aus Zink und Kupfer bestehende Legierung, schon in den ältesten Zeiten bekannt war und Verwendung fand, wurde die Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen erst im 18. Jahrhundert in Europa ausgeführt. Bis zu jener Zeit verwandte man ausschliesslich ein aus dem Orient importiertes Produkt, welches *Paracelsus* zuerst als besonderes Metall erkannte, das von ihm Zink genannt wurde.

Erkl. 1450. In gediegenem Zustande findet sich das Zink nur äusserst selten; häufiger kommen Verbindungen desselben vor, unter denen die folgenden Wichtigkeit besitzen: kohlensaures Zink, Zinkspath oder edler Galmey = $ZnCO_3$, Kieselzinkerz oder Kieselgalmey = $Zn_2SiO_4 + H_2O$, Zinkblende = ZnS und Rotzinkerz, welches ausser Zinkoxyd wechselnde Mengen von Manganoxyd enthält. Zu erwähnen ist, dass in den meisten natürlichen Zinkverbindungen ein wenn auch nur geringer Teil des Zinks durch das demselben sehr ähnliche Element: Cadmium ersetzt ist.

Figur 18.



Erkl. 1451. Hinsichtlich des Röstens sei erwähnt, dass der (edle) Galmey = $ZnCO_3$ hierbei leicht unter Abgabe von Kohlendioxyd in Zinkoxyd übergeht, während die Zinkblende = ZnS in ein Gemenge von Zinkoxyd und Zinksulfat unter Freiwerden von Schwefeldioxyd verwandelt wird. Da nun das Sulfat beim nachfolgenden Reduktionsprozesse in Sulfid = ZnS übergeführt wird und dieses unverändert bleibt, so ist, um einem dadurch bedingten Verluste an

[1]) Siehe Erkl. 1487.

Antwort. Das metallische Zink[1]) wird fast ausschliesslich hüttenmännisch gewonnen, indem man die Zinkerze[2]) zunächst röstet[3]), das hierbei entstehende Zinkoxyd zerkleinert und dieses nach dem Vermischen mit Kohle erhitzt, wodurch das Oxyd entsprechend der Gleichung:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Zinkoxyd	Kohlenstoff (Kohle)	Zink	Kohlenstoffmonoxyd

zu metallischem Zink reduziert wird, welches wegen seiner Flüchtigkeit verdampft und schliesslich in besonderen Vorlagen verdichtet wird.

Das Erhitzen des Zinkoxyds geschieht nach drei Methoden:

1). Nach dem sog. schlesischen Verfahren[4]) wird die Reduktion und Destillation in einzelnen Thonmuffeln vorgenommen, welche in ein knieförmig gebogenes Rohr auslaufen, das die Zinkdämpfe in die Vorlage führt. Die Muffeln stehen in den Zinköfen so aufgestellt, dass sie durch eine gemeinsame Feuerung erhitzt werden können. Das Prinzip dieser hauptsächlich in Schlesien zur Verwendung kommenden Zinköfen ist durch die nebenstehende Fig. 18 und durch Erkl. 1452 erläutert.

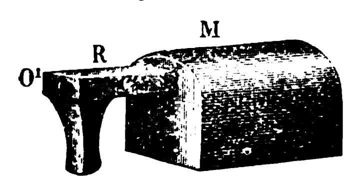
2). Nach der belgischen Methode wird der Reduktions- und Destillationsprozess in schräg liegenden oben geschlossenen Röhren aus feuerfestem Thon bewerkstelligt. Jede derselben ist mit einem gleichfalls thönernen Vorstosse verbunden, welcher eine kleine Oeffnung am unteren Ende

[1]) Siehe Erkl. 1449.
[2]) „ „ 1450.
[3]) „ „ 1451.
[4]) „ „ 1452.

metallischem Zink vorzubeugen, der Röstprozess möglichst sorgfältig so zu leiten, dass nur wenig Sulfat entsteht, was man erreicht, wenn zerkleinerte Erzmasse (ZnS) in besonderen Flammenöfen unter öfterem Umrühren einer langsam gesteigerten, zuletzt möglichst hohen Temperatur ausgesetzt wird, indem so der grösste Teil des Sulfats unter Abgabe von Schwefeltrioxyd in Zinkoxyd verwandelt wird.

Erkl. 1452. Die beim schlesischen Verfahren benutzten Muffeln M, welche die in Fig. 19 angegebene Form besitzen, sind aus feuerfestem Thon gearbeitet und mit dem knieförmigen Rohre R verbunden. Durch die Oeffnung O, welche mittelst eines Thonpfropfens verschlossen werden kann, wird die Muffel mit dem Reduktionsgemenge beschickt. Die bei dem Erhitzen gebildeten Zinkdämpfe passieren das knieförmige Rohr, welches dieselben in den Raum V (Fig. 18) leitet, wo dieselben verdichtet werden. Die an dem Knierohr befindliche, gleichfalls durch einen Thonpfropfen verschliessbare Oeffnung O' ermöglicht es, bei etwaigen Verstopfungen in dem horizontalen Teile des Rohrs diesen durch Einführen eines eisernen Stabes wieder auszuputzen.

Figur 19.



Die Muffeln selbst stehen in dem gewölbten Zinkofen (Fig. 18) zu beiden Seiten einer langen Rostfeuerung F (Fig. 19), so dass durch die Flamme des Brennmaterials dieselben ringsum erhitzt werden können. Das Zink sammelt sich in den tiefergelegenen Räumen V V an und wird aus diesen von Zeit zu Zeit entfernt; es besteht aus zusammenhängenden Tropfen („Tropfzink") und wird zunächst in eisernen mit Lehm ausgeschmierten Kesseln umgeschmolzen, bevor es in erwärmte Formen gegossen wird. Das so erhaltene plattenförmige Zink bildet das im Handel befindliche technische Produkt.

Erkl. 1453. Um aus dem technischen Zink möglichst reines Metall zu gewinnen, muss man ersteres wiederholt aus feuerfesten Thongefässen destillieren und den Prozess so leiten, dass man den zuerst übergehenden Teil des Zinks beseitigt, da demselben Cadmium, Antimon und Arsen beigemengt sind, und dass man ferner die Destillation unterbricht, bevor alles verdampft ist, indem auf diese Weise die übrigen Metalle (Eisen und Blei) wegen ihrer Schwerflüchtigkeit mit den letzten Mengen des Zinks zurückbleiben. Das so gewonnene Destillat besteht aus ziemlich reinem Metall.

besitzt, durch die das verflüssigte Zink in sogen. Allongen oder Vorstecktuten meist aus Eisenblech fliesst. In dem Masse, wie sich letztere mit dem flüssigen Metall füllen, werden dieselben ausgeschaltet und durch neue ersetzt. Zum Erhitzen der in Reihen neben- und übereinander liegenden thönernen Röhren dienen meistens Oefen mit Gasfeuerung, sog. Siemenssche Regenerativöfen.

3) In England gewinnt man — auch jetzt noch vielfach — das Zink durch eine sog. abwärts gehende Destillation (lat. = destillatio per descensum) d. h. man verwendet thönerne Tiegel, welche, nachdem sie mit der Reduktionsmasse beschickt sind, durch einen Deckel luftdicht verschlossen werden. Der Boden dieser Tiegel besitzt eine runde Oeffnung, in welcher ein nach unten gerichtetes eisernes oder thönernes Rohr befestigt ist. Die Tiegel werden in Oefen erhitzt, und der Zinkdampf dringt in die Röhren, in denen er sich kondensiert, so dass aus den letzteren metallisches Zink in einzelnen Tropfen in darunter befindliche Blechgefässe fliesst. Dieses englische Verfahren wird jedoch mehr und mehr durch das belgische und schlesische Verfahren verdrängt.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Zink ist nicht völlig rein, [1]) enthält vielmehr Blei und Spuren von Eisen, Arsen und Antimon sowie bisweilen Cadmium in bedeutender Menge.

---

[1]) Siehe Erkl. 1453.

Frage 288. Was ist über die Eigenschaften des metallischen Zinks zu bemerken?

Antwort. Das metallische Zink besitzt eine bläulich-weisse Farbe und starken Metallglanz. In gegossener Form zeigt es ein grobblättriges, kristallinisches[1]) Gefüge und ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, so dass es sich pulvern lässt. Beim Erwärmen (gegen 100 bis 150°) wird es dehnbar und kann nun in dünne Blätter gewalzt, sowie zu Draht ausgezogen werden. Diese Geschmeidigkeit verliert es bei 200°, indem es bei dieser Temperatur wieder spröde wird und gepulvert werden kann. Es schmilzt bei ca. 412° und destilliert gegen 1000°. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7—7,2. An der Luft bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von basischem Karbonat[2]), durch welche das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation geschützt wird. Wird es an der Luft erhitzt, so verbrennt[3]) es schliesslich mit äusserst starkem bläulich-weissem Licht zu Zinkoxyd. Es vermag in kompakter d. i. geschmolzener Form das Wasser erst bei Rotglut zu zersetzen, während der sog. Zinkstaub schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wasserstoff das Wasser zerlegt. In verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, löst[4]) es sich, indem das betreffende Salz (in diesem Falle lösliches Zinksulfat) entsteht:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Zink — Schwefelsäure — Schwefelsaures Zinkoxyd — Wasserstoff

Auch von Kali- und Natronlauge, sowie von Salmiakgeist wird es[5]) beim Kochen gleichfalls unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst; mit Kalilauge findet z. B. Umsetzung statt im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)_2 + H_2$$

Zink — Kaliumhydroxyd — Zinkoxydkalium — Wasserstoff

Erkl. 1454. Auch in deutlich kristallisierter Form lässt sich das metallische Zink gewinnen. Zu diesem Zwecke schmilzt man letzteres in einem Tiegel und giesst den Inhalt, sobald sich eine feste Decke an der Oberfläche gebildet und man diese durchgestossen hat, rasch in ein anderes Gefäss. Die Wand des Tiegels ist alsdann mit deutlichen Prismen und Pyramiden des hexagonalen Systems überzogen.

Erkl. 1455. Nach genaueren Untersuchungen besteht der Überzug, mit welchem sich das metallische Zink an der Atmosphäre bedeckt, aus den basisch-kohlensauren Salzen: $2ZnO + ZnCO_3 + 2H_2O$ oder $ZnO + 4ZnCO_3 + 8H_2O$. Wie Pettenkofer angiebt, beträgt die Dicke dieser Schicht nur ein Hundertstel von einem Millimeter. Da sie fest auf dem Metall haftet und vom Wasser fast gar nicht gelöst wird, so vermag sie in vorteilhafter Weise das Zink vor weiterer Einwirkung der atmosphärischen Luft zu schützen.

Erkl. 1456. Zinkspähne lassen sich in der Flamme des Bunsen'schen Brenners leicht entzünden. Dieselben verbrennen unter Ausstrahlung eines schwachen grünen Lichtes und unter Bildung eines dicken weissen Rauches, welcher aus Zinkoxyd besteht, der infolge seiner feinen Verteilung mitgerissen wird. Das so erhaltene Oxyd nennt man häufig noch mit den lateinischen Benennungen: flores zinci, d. h. Zinkblumen oder lana philosophica = philosophische Wolle. In beiden Namen kommt die Leichtigkeit des Oxyds zum Ausdruck.

Erkl. 1457. Hinsichtlich der Löslichkeit des Zinks in Säuren sei erwähnt, dass absolut reines Metall ziemlich schwer löslich ist, während bei Anwesenheit gewisser Metalle, welche dem gewöhnlichen Zink meist beigemengt sind, ziemlich schnell Lösung erfolgt.

Erkl. 1458. Das Zink besitzt ferner die charakteristische, Eigenschaft die meisten Schwermetalle z. B. Blei, Kupfer aus deren Salzlösungen in metallischer Form abzuscheiden. Bringt man z. B. in eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Kupfer metallisches Zink, so löst sich letzteres langsam, indem aber gleichzeitig rotes, metallisches Kupfer ausfällt. Die sich hierbei vollziehende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$$

Schwefelsaures Kupfer — Zink — Kupfer — Schwefelsaures Zink

Dieser Prozess ist insofern von Wichtigkeit, weil beim Auflösen von nicht reinem z. B. kupfer-

[1]) Siehe Erkl. 1454.
[2]) „ „ 1455.
[3]) „ „ 1456.
[4]) „ „ 1457.
[5]) „ „ 1458.

haltigen Zink in Säuren das Kupfer ungelöst bleibt, sobald man einen Ueberschuss von Säure vermeidet und von letzterer nur soviel hinzusetzt, dass etwas Zink ungelöst bleibt. Man benutzt jenes Verhalten des Zinks zur Darstellung reiner Zinklösungen.

Erkl. 1459. Man überzieht Eisen mit metallischem Zink hauptsächlich deshalb, weil ersteres dadurch vor dem Rosten geschützt wird. Derartig präpariertes Eisen heisst gewöhnlich galvanisiertes Eisen und bildet z. B. das Material für die Telegraphenleitungen.

Erkl. 1460. Ueber die Verwendung des Zinks zur Herstellung von Wasserstoffgas vgl. Bd. I, Antwort auf Frage 79 und Erkl. 342.

Erkl. 1461. Ueber die zinkhaltigen technisch wertvollen Legierungen, vgl. Antw. auf Frage 290.

Wegen seiner leichten Verarbeitung bedingt durch die Leichtschmelzbarkeit, wegen seiner Beständigkeit an der atmosphärischen Luft und wegen seines wohlfeilen Preises findet das metallische Zink eine ausgedehnte Verwendung. Man benutzt es als Material für Gussgegenstände zur Herstellung von allerhand Sorten Blechen (als Ersatz für leicht rostendes Eisenblech und das teure Kupferblech), von Dachrinnen, Eimern und zahlreichen anderen Gefässen, ferner dient es (sog. Wellblech) als Bedachungsmaterial. Wichtig ist ferner seine Verwendung zum sog. Galvanisieren des Eisens[1]), ferner vor allem diejenige zur Entwicklung von Wasserstoff[2]), zur Herstellung zahlreicher Legierungen[3]) (Messing, Bronze, Tombak, Neusilber, Argentan, Chinasilber u. s. w.).

[1]) Siehe Erkl. 1459.
[2]) „ „ 1460.
[3]) „ „ 1461.

117). Ueber die Verbindungen des Zinks.

Frage 289. Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften der wichtigeren Zinkverbindungen anzuführen?

Erkl. 1462. Natürlich findet sich Zinkoxyd (ZnO) als Zinkit oder Rotzinkerz gemengt mit Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) in hexagonalen Kristallformen.

Erkl. 1463. Da in letzter Zeit das Zinkoxyd unter dem Namen Zinkweiss als Ersatz für Bleiweiss in der Malerei vielfach verwandt wird, so geschieht die Darstellung desselben auch im Grossen entweder durch Erhitzen von metallischem Zink an der Luft oder direkt aus den Zinkerzen.

Im ersteren Falle werden thönerne Retorten in Flammenöfen bis auf Weissglut erhitzt und hierauf mit Zinkmetall beschickt. Das Metall verdampft und die Dämpfe werden bei ihrem Austritte aus den Retorten mit einem auf etwa 300° erhitzten Luftstrome vermischt. Hierdurch verbrennt das Metall zu Oxyd, welches wegen seines lockeren Zustandes mit der Luft fortgerissen und auf diese Weise in besondere Räume (Kammern) geleitet wird, wo es sich allmählich am Boden absetzt. Das so erhaltene Oxyd lässt sich direkt mit dem betreffenden Firniss zu der Anstrichfarbe verreiben.

Bei der Herstellung von Zinkoxyd aus den Erzen bedeckt man den Rost in besonders konstruierten Oefen zunächst mit Brennmaterial

Antwort. Von den Zinkverbindungen, welche das zweiwerkige Zinkatom enthalten, besitzen besonders die folgenden Wichtigkeit:

a). Zinkoxyd . . . = ZnO,
b). Zinkhydroxyd . . = $Zn(OH)_2$,
c). Salpetersaures Zink = $Zn(NO_3)_2$
d). Kohlensaures Zink = $Zn(CO_3)$,
e). Chlorzink . . . = $ZnCl_2$,
f). Schwefelsaures Zink = $ZnSO_4$.

1). Das **Zinkoxyd** = ZnO wird dargestellt[1]) entweder durch Verbrennen von metallischem Zink an der Luft, wobei es sich gemäss der Gleichung:

$$2\,Zn + O_2 = 2\,ZnO$$
Zink Sauerstoff (aus Luft) Zinkoxyd

bildet, oder durch Glühen von basischem Zinkkarbonat, welch letzteres unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser hierbei in Oxyd übergeht:

[1]) Siehe Erkl. 1462.

dann mit den vorher gerösteten Erzen, erhitzt zum Glühen und leitet von unten durch den Rost einen heissen Luftstrom durch das Gemisch, sobald das durch die Kohlen reduzierte Metall zu verdampfen beginnt. Die Dämpfe passieren verschiedene Kanäle, in welchen sie unter Einleiten von Luft erhitzt werden, wodurch das Metall zu Oxyd verbrennt, welch' letzteres weiter in besondere Kammern geleitet wird, wo es sich allmählich absetzt.

Erkl. 1464. Ausser den Bezeichnungen: flores zinci oder lana philosophica (vergl. Erkl. 1456) führt das lockere Zinkoxyd noch folgenden Namen: zincum oxydatum album via sicca paratum, d. h. weisses auf trockenem Wege dargestelltes Zinkoxyd.

Unter den obigen Benennungen findet sich das Oxyd in den Apotheken.

Erkl. 1465. Zu erwähnen ist, dass das Zinkoxyd einen Bestandteil des sog. Zinkstaubes ausmacht. Letzterer bildet eine graue pulverförmige Masse und entsteht bei der Fabrikation des Zinks, wo er sich in den Vorlagen neben metallischem Zink ansammelt. Derselbe stellt ein Gemenge von Zinkoxyd und fein verteiltem metallischem Zink dar. In den Laboratorien benutzt man denselben sehr oft als Reduktionsmittel, d. h. zum Entziehen von Sauerstoff. Erhitzt man sauerstoffhaltige Verbindungen mit Zinkstaub, so verwandelt sich das Zink in Oxyd, indem es erstere reduziert. Da der Gehalt des Zinkstaubes an Zink meist über 90 % beträgt, so wird es vielfach auch an Stelle des Zinkes selbst benutzt z. B. zu Reduktionen bei Gegenwart von Säuren, indem hier der freigewordene Wasserstoff reduzierend wirkt.

Erkl. 1466. Trotz des höheren Preises gegenüber dem Bleiweiss verwendet man das Zinkweiss mit Leinöl und Firniss aufgeschlämmt als Ersatz für Bleiweiss in gleicher Weise wie das Permanentweiss (künstlich dargestelltes schwefelsaures Baryum) vor allem deshalb, weil der damit erzielte Anstrich von Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird, wie es bei dem Bleiweiss der Fall ist, und weil die Herstellung vollständig ungefährlich ist, während die Gewinnung von Bleiweiss die Gesundheit der Arbeiter schädigt.

Erkl. 1467. Das Zinkoxyd bildet einen Bestandteil des sog. Rinmann'schen Grüns, welches ein Gemenge von ersterem mit Kobaltoxydul darstellt. Dasselbe wird erhalten durch Ausfällen einer wässrigen Zinksulfat-Kobaltsulfatlösung mit Soda, Abfiltrieren, Trocknen und Glühen des so entstandenen Niederschlages. Dasselbe findet vielfach als grüne Farbe Anwendung.

$$Zn_2(OH)_2CO_3 = 2ZnO + CO_2 + H_2O$$

Basisch-kohlensaures Zink — Zinkoxyd — Kohlendioxyd — Wasser

Dasselbe[1]) stellt, wenn es aus metallischem Zink gewonnen wurde, eine weisse voluminöse flockige Masse[2]) dar, während es aus basisch-kohlensaurem Zink als weisses Pulver erhalten wird. Beim Erhitzen wird es citronengelb, wird aber beim Erkalten wieder farblos. Selbst in starker Weissglut schmilzt es nicht. Nach dem Glühen besitzt es die Eigenschaft einige Zeit weiter zu leuchten. In Wasser ist es fast unlöslich, von Säuren wird es unter Bildung der entsprechenden Salze aufgelöst; so setzt es sich mit Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

Zinkoxyd — Chlorwasserstoffsäure — Zinkchlorid — Wasser

zu löslichem Chlorzink um.

Das Zinkoxyd[3]) findet Anwendung in der Medizin zur Herstellung bestimmter Salben und ferner in der Malerei als Ersatz für Bleiweiss[4]).

2). Das **Zinkhydroxyd** oder **Zinkoxydhydrat** $= Zn(OH)_2$ entsteht allgemein auf Zusatz von Alkalien zu den Zinksalzlösungen; aus einer Lösung von schwefelsaurem Zink scheidet sich z. B. beim Vermischen mit Natronlauge das Zink gemäss der Gleichung:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Zink — Natriumhydroxyd — Zinkhydroxyd — Schwefelsaures Natrium

als Zinkhydroxyd aus, wobei jedoch ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist, da sich das Oxydhydrat in Natron wieder auflöst.

Dasselbe bildet ein amorphes weisses Pulver, welches sich in Kali- oder Natronlauge sowie in Ammoniak leicht auflöst, während es in Wasser unlöslich ist. Von Säuren wird es unter Bildung der ent-

[1]) Siehe Erkl. 1463.
[2]) „ „ 1464.
[3]) „ „ 1465.
[4]) „ die Erkl. 1466 und 1467.

Erkl. 1468. Folgende Reaktionen sind für alle in Wasser löslichen Zinksalze charakteristisch. In einer Auflösung von z. B. schwefelsaurem Zink = $ZnSO_4$ erzeugt

1). Alkalihydroxyd (Kalilauge, Natronlauge, Salmiakgeist) einen weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Zinkoxydhydrat}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4}$$

In einem Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich das Hydroxyd unter Bildung sog. Alkalizinkate, welche in Wasser löslich sind:

$$\underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Kaliumzinkat}}{Zn(OK)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

2). Kohlensaures Alkali unter Kohlendioxydentwickelung weisse Fällung von basischkohlensaurem Zink wechselnder Zusammensetzung; von überschüssigem kohlensaurem Ammon wird der Niederschlag gelöst.

3). Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung partielle Abscheidung von weissem Zinksulfid:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Zinksulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Der so erhaltene Niederschlag ist in Mineralsäuren löslich, daher ist die Ausfällung keine vollständige, in Essigsäure ist derselbe unlöslich.

4). Ammoniumsulfhydrat = NH_4SH gleichfalls einen Niederschlag von Zinksulfid (Schwefelzink):

$$\underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Ammoniumsulfhydrat}}{2NH_4SH} = \underset{\text{Schwefelzink}}{ZnS} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

Zum schnellen Nachweise von Zink in seinen festen Verbindungen erhitzt man die betreffende Substanz auf Kohle mit der Lötrohrflamme. Bei Anwesenheit von Zink bildet sich ringsum die Probe ein Anflug von Zinkoxyd (sog. Beschlag). Derselbe ist in der Hitze gelb, beim Erkalten farblos und nimmt, wenn er mit einem Tropfen Kobaltnitrat befeuchtet und von neuem geglüht wird, grüne Farbe an, indem das Rinmann'sche Grün entsteht (vgl. Erkl. 1467).

Erkl. 1469. Eine Reihe basischer Zinknitrate sind beschrieben. Dieselben bilden sich beim Erhitzen des neutralen Salzes, bestehen aus wechselnden Gemengen von Zinkoxyd und salpetersaurem Zink.

Erkl. 1470. Das salpetrigsaure Zink oder Zinknitrit = $Zn(NO_2)_2$, welches in Lösung sprechenden Salze umgesetzt, so wird es z. B. von Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

in (lösliches) schwefelsaures Zink verwandelt. Beim Erhitzen geht es unter Wasserverlust in Zinkoxyd über.

3). Das **salpetersaure Zink**[1]) oder Zinknitrat = $Zn(NO_3)_2$ entsteht, wenn Zink, Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure behandelt werden.

Aus den so erhaltenen wässrigen Lösungen kristallisiert das Zinknitrat in zerfliesslichen vierseitigen Prismen, die 6 Molekule Wasser enthalten und in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das wasserhaltige Salz zunächst, verliert gegen 100° drei Molekule Wasser und die übrigen drei bei einer Temperatur, bei welcher gleichzeitig Zersetzung des Salzes unter Verlust von Stickstoffpentoxyd stattfindet[2]), während sich das salpetersaure Salz des dem Zink sonst sehr ähnlichen Cadmiums fast unzersetzt entwässern lässt[3]).

4). Das **kohlensaure Zink** oder Zinkkarbonat = $ZnCO_3$ findet sich als neutrales Salz[4]) in der Natur, lässt sich aber nur schwer auf künstlichem Wege darstellen.

Behandelt man Lösungen der Zinksalze mit neutralen kohlensauren Alkalien so entstehen sog. basische kohlensaure Salze[5]), deren Zusammensetzung durch die Konzentration der Lösungen, durch die Temperatur sowie durch den etwaigen Ueberschuss an Alkalikarbonat bedingt ist. Beim Vermischen der konzentrierten Lösungen molekularer Mengen von Zinksulfat und kohlensaurem Natron bildet sich bei niedriger Temperatur gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1468.
[2]) „ „ 1469.
[3]) „ „ 1470.
[4]) „ „ 1471.
[5]) „ die Erkl. 1472 und 1473.

beim Vermischen der wässrigen Auflösungen von Zinksulfat und Baryumnitrit entsprechend der Gleichung:

$$ZnSO_4 + Ba(NO_2)_2 = Zn(NO_2)_2 + BaSO_4$$

Schwefelsaures Zink — Salpetrigsaures Baryum — Salpetrigsaures Zink — Schwefelsaures Baryum

erhalten wird, hinterbleibt beim Eindampfen der vom unlöslichen Baryumsulfat abfiltrierten Flüssigkeit als in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfliessliche Masse.

Erkl. 1471. Neutrales kohlensaures Zink = $ZnCO_3$ kommt in der Natur als Zinkspath oder edler Galmey vor und bildet das wichtigste Zinkerz, welches sich namentlich in Chessy bei Lyon, am Altenberge bei Aachen u. s. w. findet. Interessant ist die Beobachtung, dass eine an letzterem Fundorte wachsende Pflanze aus der Gattung Viola reichliche Mengen Zink aufnimmt, welche in der Asche nachgewiesen sind.

Erkl. 1472. Über die basisch-kohlensauren Magnesiumsalze (vergl. Antwort auf Frage 225 unter 2).

Erkl. 1473. Ein basisch-kohlensaures Zinksalz ist auch der auf metallischem Zink an der Luft sich bildende Ueberzug (vergl. Erkl. 1455).

Erkl. 1474. Ausser dem Zinkchloride ($ZnCl_2$) sind auch das Bromid = $ZnBr_2$, Jodid = ZnJ_2 und Fluorid = $ZnFl_2$, sowie die Halogensauerstoffsalze des Zinks bekannt. Dieselben sind aber von geringerer Wichtigkeit.

Erkl. 1475. Zu erwähnen ist das Chlorzink-Chlorammonium, welches beim Eindampfen einer wässrigen Auflösung von Chlorzink und Salmiak in Säulen oder Blättchen von der Zusammensetzung: $ZnCl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$ auskristallisiert. Eine Lösung des Salzes bildet das sog. Lötwasser, dessen Wirkung (beim Löten) darauf beruht, dass von dem Salmiak das Oxyd, welches als Rost das zu lötende Metall bedeckt, zersetzt und das entstandene Metallchlorid von dem Zinkchlorid gelöst wird. Auf diese Weise wird die betreffende Stelle von Oxyd (Rost) gereinigt, was für das Löten erforderlich ist.

Erkl. 1476. Eine Doppelverbindung von Ammoniak mit Chlorzink von der Zusammensetzung: $ZnCl_2 + 5NH_3 + H_2O$ ist durch Auflösen von festem Zinkchlorid in konzentriertem Salmiakgeist und darauffolgendes Einleiten von gasförmigem Ammoniak als kristallinischer Niederschlag erhalten worden.

$$5ZnSO_4 + 5Na_2CO_3 + 7H_2O = 5Na_2SO_4 +$$

Schwefelsaures Zink — Kohlensaures Natrium — Wasser — Schwefelsaures Natrium

$$\underbrace{2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 + 4H_2O}_{\text{Wasserhaltiges basisches kohlensaures Zink}} + 3CO_2$$

Kohlendioxyd

ein wasserhaltiges basisches Zinkkarbonat von der Zusammensetzung: $2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 + 4H_2O$.

In der Fähigkeit des Zinks zur Bildung derartiger basischer Karbonate spricht sich die Aehnlichkeit dieses Elements mit dem Magnesium aus.

Die basischen Zinkkarbonate finden bisweilen Anwendung zur Darstellung von Zinkoxyd.

5). Das **Chlorzink**[1]) oder Zinkchlorid = $ZnCl_2$ lässt sich auf trockenem Wege durch Erhitzen von Zinkspähnen im Chlorgas gewinnen, wobei sich beide Elemente unter Feuererscheinung vereinigen gemäss der Gleichung:

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$$

Zink — Chlor — Zinkchlorid

In Lösung erhält man es am einfachsten durch Auflösen von metallischem Zink in Chlorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Zink — Chlorwasserstoffsäure — Chlorzink — Wasserstoff

Nach der erstgenannten Methode dargestellt bildet es eine weisse äusserst zerfliessliche Masse, welche leicht schmilzt und gegen 680° C. siedet. In Wasser sowie Alkohol ist es leicht löslich.

Da wässrige neutrale Lösungen des Chlorzinks beim Eindampfen Zersetzung erleiden, indem ähnlich wie beim Magnesiumchlorid teilweise Zersetzung zu basischem Chlorid eintritt, so kann auf diese Weise kein wasserfreies Salz gewonnen werden. Setzt man dagegen beim Konzentrieren der wässrigen Lösung etwas Salzsäure zu, so lässt sich dieselbe bis zur Syrupkonsistenz unzersetzt eindampfen

[1]) Siehe Erkl. 1474.

Erkl. 1477. Selbst in Lösung wirkt das Chlorzink stark ätzend, weshalb es auch nicht möglich ist, konzentriertere Lösungen durch Papier zu filtrieren. Verdünnte wässrige Auflösungen werden vielfach als desinfizierende Mittel bei chirurgischen Operationen benutzt.

Erkl. 1478. Das feste Chlorzink findet besonders in der organischen Chemie eine äusserst vielfache Anwendung als wasserentziehendes Mittel.

Erkl. 1479. Ueber die Verwendung des Zinkchlorids zur Zersetzung der Chlorkalklösungen in den Bleichereien vgl. Erkl. 871.

Erkl. 1480. Behufs Imprägnirens der Eisenbahnschwellen mit Chlorzink werden erstere in eiserne Cylinder gebracht und nachdem letztere luftleer gepumpt sind und die Luft so aus dem Holze beseitigt ist, wird die betreffende Chlorzinklösung unter starkem Druck eingepresst, wodurch es gelingt, dass die innersten Holzteilchen mit der Chloridlösung durchtränkt werden. Nach dem Trocknen erweist sich derartig präpariertes Holz als äusserst widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und Mikroorganismen.

Erkl. 1481. Die Verbindungen des Zinkchlorids mit Zinkoxyd werden basische Zinkchloride oder Zinkoxydchloride genannt. Von denselben sind verschiedene dargestellt. Wichtigkeit besitzt in hohem Grade dasjenige basische Salz, welches entsteht, wenn man Zinkoxyd mit soviel Chlorzinklösung übergiesst, dass eine knetbare Masse resultiert. Diese besitzt nämlich die Eigenschaft, nach kurzer Zeit — indem sich die Bildung des Oxydchlorids vollzieht — vollständig hart zu werden. Man hat dieses von *Sorel* aufgefundene Verhalten benutzt, um auf genanntem Wege Zahnkitt oder das Material für künstliche Zähne zu gewinnen. Für beide Zwecke wird gewöhnlich noch fein gepulvertes Glas hinzugesetzt. Die auf diese Weise erreichte Härte entspricht der des Marmors.

Es sei darauf hingewiesen, dass den basischen Zinkchloriden die Magnesiumoxydchloride völlig entsprechen (vgl. Erkl. 966).

Erkl. 1482 Zinksulfat findet sich als sog. Zinkvitriol, wenn auch selten, in der Natur meist neben der Zinkblende (ZnS), aus welcher es durch Oxydation sich gebildet hat. Man gewinnt das technische Produkt durch Rösten der Blende, Auslangen des Röstproduktes mit Wasser und Eindampfen der Lösungen nach vorauf gegangener Klärung. Dem so dargestellten Salz sind jedoch stets schwefelsaure Salze des Eisens, Kupfers u. s. w. beigemengt.

Erkl. 1483. 100 Teile Wasser lösen bei 20° etwa 53 Teile wasserfreies und 161 Teile wasserhaltiges Zinksulfat.

und auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nunmehr das Zinkchlorid mit 1 Molekul Wasser = $ZnCl_2 + H_2O$ abscheiden. Dieses in Oktaedern kristallisierende Salz wird aber beim weiteren Erhitzen unter Freiwerden von Salzsäuregas gleichfalls in Oxydchlorid oder basisches Chlorid verwandelt.

Das Zinkchlorid[1]) findet vielfache Anwendung

a). in der Medizin als Desinfektionsmittel,

b). als Imprägnirmittel[2]) für Eisenbahnschwellen, um ein leichtes Faulen derselben zu verhindern,

c). in Verbindung[3]) mit Zinkoxyd als Zahnzement sowie Material für künstliche Zähne.

6). Das **schwefelsaure Zink** oder Zinksulfat[4]) = $ZnSO_4$, welches beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, kristallisiert aus seinen konzentrierten wässrigen Lösungen in farblosen rhombischen Prismen von der Zusammensetzung: $ZnSO_4 + 7H_2O$. Es besitzt herben bittern Geschmack, verwittert an trockener Luft etwas. In Wasser ist es leicht löslich[5]), in Alkohol fast unlöslich. Beim Erhitzen verliert es gegen 100° sechs Molekule Wasser, während das letzte Molekul erst bei einer Temperatur entweicht, bei der das Sulfat teilweise unter Abgabe von Schwefeltrioxyd Zersetzung erleidet. Beim starken Glühen wird es in Zinkoxyd übergeführt unter Entwicklung von Schwefeltrioxyd, bezw. Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Charakteristisch ist die Eigenschaft des wasserfreien Zinksulfats sich mit Ammonikgas zu einer weissen pulverförmigen Verbindung: $ZnSO_4 + 5NH_3$ zu vereinigen; auch in Lösung vermag es, Ammoniak zu absorbieren.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle und des Ammonimus bildet das Zinksulfat charakteristische Doppelsalze, welche 4 bezw. 6 Molekule Wasser enthalten.

[1]) Siehe die Erkl. 1475—1479.
[2]) „ Erkl. 1480.
[3]) „ „ 1481.
[4]) „ „ 1482.
[5]) „ „ 1483.

Erkl. 1484. Reines Zinksulfat wird z. B. zur Darstellung von Zinkoxyd verwandt, indem man ersteres zunächst in Lösung mittelst Soda in basisch-kohlensaures Salz verwandelt und dieses glüht.

Erkl. 1485. Zinksalze von den verschiedenen Phosphorsäuren, Arsensäuren, von der Antimon- und Borsäure sind zwar bekannt, haben aber keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 1486. Kieselsaures Zink = Zn_2SiO_4 findet sich natürlich und zwar rhombisch krystallisiert als Kieselzinkerz ($Zn_2SiO_4 + H_2O$), rhomboedrisch als Willemit (Zn_2SiO_4) und Troostit ($Zn_2SiO_4 + Mn_2SiO_4$). Diese Mineralien gehören zu den wichtigeren Zinkerzen.

Das Zinksulfat wird hauptsächlich benutzt

a). in der Medizin als Bestandteil mancher Augenwasser,

b). in den Kattundruckereien als Beize,

c). zur Herstellung verschiedener Zinkpräparate [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1484—1486.

118). Ueber die Legierungen des Zinks.

Frage 290. Was ist über die wichtigeren Zinklegierungen hervorzuheben?

Antwort. Von den Legierungen des Zinks besitzen vor allem Wichtigkeit:

a). Messing,

b). Bronze,

c). Neusilber.

1). Das Messing [1]) besteht aus Zink Kupfer.

Diese beiden Metalle lassen sich in allen Verhältnissen legieren, indessen sind die Mengen der beiden Metalle für bestimmte Zwecke auch feststehende. Im allgemeinen enthält dasselbe 1 Teil Zink auf 3 Teile Kupfer, besitzt gelbe Farbe und eine Härte, welche die des reinen Kupfers um ein Bedeutendes übertrifft. Dasselbe lässt sich im kalten Zustande hämmern, walzen und zu Draht ausziehen, während es in der Wärme bei einer derartigen Bearbeitung leicht Risse und Brüche bekommt. Neben der grösseren Härte und Billigkeit [2]), gegenüber dem Kupfer besitzt es eine grössere Steifheit, weshalb es sich zur Fabrikation von Stecknadeln verwenden lässt, ist im geschmolzenen Zustande weit dünnflüssiger als Kupfer und wird beim Erstarren nicht bläsig wie dieses. Aus letzterem Grunde dient es zur Herstellung von allerhand Gusswaren.

[1]) Siehe die Erkl. 1487 und 1488.
[2]) „ Erkl. 1489.

Erkl. 1487. Die Bezeichnung Messing dürfte auf das am schwarzen Meere wohnende alte Volk der Messinöken zurückzuführen sein, welche nach Aristoteles zuerst den Galmey verwendeten, um dem Kupfer eine schöne Farbe zu verleihen (Goldfarbe). Auch die Römer und die Alchimisten erblickten in dem Messing nur ein gefärbtes Metall, welches sie aes = Metall oder Erz nannten. Im Mittelalter hiess es Orichalk, welcher Ausdruck die griechische Uebersetzung von Bergmetall ist. Im 15. Jahrhundert verschaffte sich unter den deutschen Bergleuten der Name Mosin oder Messing allgemeine Verwendung, welcher wohl mit jenem Volksstamme in Verbindung zu bringen ist.

Erkl. 1488. Die Darstellung des Messings geschah früher ganz allgemein durch Verschmelzen von Galmey, Kohle und sog. Schwarzkupfer, dem beim Rösten der Kupfererze erhaltenen Gemische von Kupfer und Schwefelkupfer, während jetzt fast ausschliesslich metallisches Zink und Kupfer zusammengeschmolzen werden.

Erkl. 1489. Man setzt dem Messing absichtlich 1—2 % Blei hinzu, weil ersteres dadurch vorteilhaft verändert wird, indem es sich auf des Drehbank und auch mit der Pfeile besser bearbeiten lässt.

Erkl. 1490. Dem Messing ähnliche Legierungen sind Tombak (15 Teile Zink auf 85 Teile Kupfer), Blattgold oder Goldschaum (2 Teile Zink auf 11 Teile Kupfer u. s. w.). Zink bildet ferner einen Bestandteil der Kupferscheidemünzen z. B. bestehen die deutschen Reichskupfermünzen (Zwei- und Einpfennigstücke aus

95 Teilen Kupfer, 4 Teile Zinn und 1 Teil Zink.

Erkl. 1491. Bronze wird hauptsächlich in zwei nach Farbe verschiedenen Arten fabriziert: Die rotgelbe, welche am meisten Kupfer enthält und am teuersten ist, besteht aus ungefähr 84,5 Teile Kupfer, 11,3 Teile Zink und 4,2 Teile Zinn, während die hellgelbe kupferärmer und deshalb billiger ist. Ihre Zusammensetzung entspricht den folgenden Verhältnissen: 66 Teile Kupfer, 31,5 Teile Zink und 2,5 Teile Zinn.

Erkl. 1492. Der auf der Oberfläche bronzener Gegenstände an der Luft sich bildende Ueberzug, die sog. antike Patina oder lat. aerugo nobilis d. h. edler Grünspan, besteht aus basisch-kohlensaurem Kupfer und bildet eine schützende Hülle für die darunterliegende Masse. Da das Aussehen der Bronzestatuen hierdurch an Schönheit wesentlich gewinnt, so wird meist ein derartiger Ueberzug künstlich erzeugt, indem man die betreffende Bronze mit den Lösungen gewisser Salze (Salmiak und Kleesalz, Salmiak und Kupfernitrat) bei Gegenwart von Essigsäure bestreicht.

Die Verwendung des Messings[1]) erstreckt sich hauptsächlich auf die Fabrikation aller Sorten von Gusswaaren.

2). Die Bronze[2]) enthält die drei Metalle: Kupfer, Zink und Zinn in wechselnden Mengen, und zwar enthalten die röteren Sorten mehr, die gelben weniger Kupfer. Man unterscheidet 2 bestimmte Arten: die rote und gelbe Bronze[3]).

3). Das Neusilber oder Argentan, welches eine Legierung von Kupfer, Zink und Nickel darstellt, ist bereits bei letzterem Metall[4]) besprochen worden.

---

[1]) Siehe Erkl. 1490.
[2]) „ „ 1491.
[3]) „ „ 1492.
[4]) Antw. auf Frage 286.

VIII. Ueber das Cadmium.

Symbol = Cd. Atomgewicht = 112. Zweiwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Cadmiums.

Frage 291. Was ist über die Gewinnung und über die Eigenschaften des metallischen Cadmiums zu bemerken?

Erl. 1493. Das Cadmium, welches zu den seltenen Metallen gehört, bildet einen regelmässigen Bestandteil der Zinkerze, in denen es gewissermassen einen Teil des Zinks vertritt. Es kommt ferner als Sulfid = CdS unter der Bezeichnung „Greenockit“ hauptsächlich in Schottland vor.

Erkl. 1494. Als Metall wurde das Cadmium im Jahre 1817 von den deutschen Chemikern Herrmann und Stromeyer fast gleichzeitig entdeckt.

Erkl. 1495. Zink scheidet sich aus seinen Salzlösungen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht aus, sobald freie Säuren in erheblicher Menge zugegen sind, da das Zinksulfid in Säuren, selbst in verdünnten, leicht löslich ist, während das Cadmiumsulfid erst von konzentrierten Säuren aufgelöst wird.

Antwort. Das metallische Cadmium[1]) wird fast ausschliesslich bei der technischen Darstellung des Zinks gewonnen[2]), indem ersteres wegen seiner bedeutend grösseren Flüchtigkeit (gegenüber dem letzteren) mit den ersten Mengen des Zinks überdestilliert und einen wesentlichen Bestandteil des sog. Vorlaufs bei der Zinkbereitung ausmacht.

Zur Isolierung des Cadmiums wird letzteres in Säuren gelöst und aus den Lösungen bei Gegenwart von freier Säure das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid[3]) abgeschieden. Dieses wird in konzentrierter Salzsäure aufgelöst unter Vermeidung eines Ueberschusses von Säure und aus der entsprechend der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1493.
[2]) „ „ 1494.
[3]) „ „ 1495.

Erkl. 1496. Die Zersetzung, welche das kohlensaure Cadmium beim starken Glühen erleidet, verläuft entsprechend der Gleichung:

$$CdCO_3 = CdO + CO_2$$

Kohlensaures Cadmium — Cadmiumoxyd — Kohlendioxyd

Erkl. 1497. Das Cadmiumoxyd wird von Kohle gemäss der Gleichung:

$$CdO + C = Cd + CO$$

Cadmiumoxyd — Kohlenstoff (Kohle) — Cadmium — Kohlenstoffmonoxyd

beim Glühen unter Bildung von Kohlenstoffmonoxyd zu metallischem Cadmium reduziert.

Erkl. 1498. Zu erwähnen ist, dass häufig zur Isolierung von reinem Cadmium auch der folgende Weg eingeschlagen wird: Die bei der technischen Zinkbereitung zuerst erhaltenen Anteile des Destillates, welche neben Cadmium noch Zink enthalten, werden in Salzsäure gelöst, und aus der so entstandenen Auflösung von Chlorzink und Chlorcadmium wird mittelst Eintauchens metallischer Zinkstangen das Cadmium entsprechend der Gleichung:

$$CdCl_2 + Zn = Cd + ZnCl_2$$

Cadmiumchlorid — Zink — Cadmium — Zinkchlorid

abgeschieden. Dasselbe bildet eine schlammige Metallmasse, welche nach dem Trocknen zusammengeschmolzen und unter Zusatz von etwas Kohle nochmals der Destillation unterworfen wird, wobei absolut reines Cadmiummetall in die Vorlagen übergeht.

Erkl. 1499. Legierungen, welche neben Cadmium Wismut, Blei, Zinn und Antimon enthalten werden hauptsächlich für die Darstellung der Clichès von Holzschnitten, als sog. Anlassbäder, d. h. zum Anlassen[1]) des Stahls, als Sicherheitsverschluss von Dampfkesseln, als Zahnkitt und als Schnelllot verwandt. Einer allgemeineren Benutzung des Cadmiums, welches eine bessere Farbe und grössere Zähigkeit als Zink besitzt, steht sein hoher Preis gegenüber demjenigen des Zinks im Wege.

Erkl. 1500. Im Handel findet sich das Cadmium meistens in ca. 90 g schweren Stäben.

---

[1]) Siehe Erkl. 1302.

$$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S$$

Cadmiumsulfid — Chlorwasserstoffsäure — Cadmiumchlorid — Schwefelwasserstoff

entstandenen Auflösung von Cadmiumchlorid mittelst kohlensaurem Ammon das Cadmium als Karbonat ausgefällt:

$$CdCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CdCO_3 + 2NH_4Cl$$

Cadmiumchlorid — Kohlensaures Ammonium — Kohlensaures Cadmium — Chlorammonium (Salmiak)

Das kohlensaure Cadmium verwandelt sich beim Glühen[1]) unter Kohlendioxydverlust in Oxyd (CdO) und dieses wird durch Reduktion mittelst Kohle zerlegt, wobei das reduzierte Metall in die Vorlagen überdestilliert[2]).

Das metallische Cadmium stellt ein weisses, glänzendes, ziemlich weiches und dehnbares (hämmerbares) Metall von spez. Gewichte 8,6—8,7 dar. Es schmilzt bei 315—320° und siedet gegen 770°. An der Luft verändert es sich nur unbedeutend bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich jedoch beim Erhitzen in Oxyd (CdO), welches zum Teil als brauner Rauch aufsteigt. Während es von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig gelöst wird, löst es sich sehr leicht in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Cadmium im Sinne der Gleichung:

$$Cd + 2HNO_3 = Cd(NO_3)_2 + H_2$$

Cadmium — Salpetersäure — Salpetersaures Cadmium — Wasserstoff

Es findet nur geringe praktische Anwendung, hauptsächlich als Bestandteil gewisser Legierungen[3]).

---

[1]) Siehe die Erkl. 1496 und 1497.
[2]) „ Erkl. 1498.
[2]) „ die Erkl. 1499 und 1500.

119). Ueber die Verbindungen des Cadmiums.

Frage 292. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Cadmiumverbindungen anzuführen?

Erkl. 1501. Obgleich zwischen den Cadmium- und Zinkverbindungen eine grosse Aehnlichkeit besteht, die sich z. B. in dem Isomorphismus ihrer Salze ausspricht, so sind doch andrerseits gewisse Verschiedenheiten vorhanden, welche an dieser Stelle angeführt sein mögen.

1). Cadmiumhydroxyd = $Cd(OH)_2$ ist in Kali- bezw. Natronlauge unlöslich[1]), Zinkoxydhydrat = $Zn(OH)_2$ dagegen löslich[2]).

2). Beim Behandeln der Cadmiumsalzlösungen mit kohlensaurem Alkali entstehen stets neutrale Salze[3]), während Zink bei der gleichen Operation basische Karbonate bildet[4]).

3). Cadmiumnitrat = $Cd(NO_3)_2$ lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden[5]), entwässern, das entsprechende Zinksalz dagegen nicht[6]).

4). Cadmiumsulfid = CdS ist in verdünnten Säuren unlöslich, Zinksulfid = ZnS leicht löslich[7]).

Erkl. 1502. Das dem Cadmiumoxyd = CdO entsprechende Hydroxyd = $Cd(OH)_2$ entsteht auf Zusatz von Aetzalkalien zu den Auflösungen der Cadmiumsalze, z. B. zu einer solchen von Cadmiumsulfat gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Cadmium}}{CdSO_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Cadmiumhydroxyd}}{Cd(OH)_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4}$$

Dasselbe bildet einen weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag und unterscheidet sich durch letztere Eigenschaft vom Zinkhydroxyd. In Säuren löst es sich leicht unter Bildung der entsprechenden Salze.

Erkl. 1503. Im Gegensatze zum Cadmiumnitrat lässt sich kristallisiertes, wasserhaltiges, salpetersaures Zink unzersetzt nicht in wasserfreies Salz überführen.

Erkl. 1504. Das beim Erhitzen des wasserfreien Cadmiumnitrats zunächst entstehende basisch-salpetersaure Cadmium besitzt die Formel $Cd(OH)NO_3$; dasselbe geht bei höherer Temperatur unter Verlust von Salpetersäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Basisch-salpetersaures Cadmium}}{Cd(OH)NO_3} = \underset{\text{Cadmiumoxyd}}{CdO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

in Cadmiumoxyd über.

[1]) Siehe Erkl. 1502.
[2]) „ „ 1468.
[3]) „ Antw. auf Frage 291 unter 3).
[4]) „ „ „ „ 289 „ 4.
[5]) „ „ „ „ 291 „ 2.
[6]) „ „ „ „ 289 „ 3.
[7]) „ Erkl. 1468 unter 3.

Antwort. Von den Cadmiumverbindungen[1]) seien erwähnt:

a). Cadmiumoxyd . . = CdO,
b). Salpetersaures Cadmium = $Cd(NO_3)_2$
c). Kohlensaures Cadmium = $CdCO_3$,
d). Cadmiumchlorid . = $CdCl_2$,
e). Schwefelsaures Cadmium = $CdSO_4$.

1). Das **Cadmiumoxyd** = CdO entsteht ausser beim Verbrennen des metallischen Cadmiums durch Glühen des Hydroxyds, sowie des kohlensauren oder salpetersauren Salzes.

Dasselbe bildet ein aus kleinen Oktaedern bestehendes schwarzbraunes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, von Säuren indessen leicht gelöst wird. Beim Glühen mit Kohle wird es zu Metall reduziert, welches verdampft[2]).

2). Das **salpetersaure Cadmium** oder Cadmiumnitrat = $Cd(NO_3)_2$, welches sich z. B. beim Auflösen des Metalls in verdünnter Salpetersäure erhalten lässt, scheidet sich beim Eindampfen der so entstandenen Lösung in Nadeln aus, welche 4 Molekule Kristallwasser enthalten, von Wasser äusserst leicht gelöst werden, sehr hygroskopisch sind und auch in Alkohol sich leicht lösen. Es lässt sich unzersetzt entwässern[3]) und verwandelt sich beim stärkeren Erhitzen zunächst in basisches Salz[4]) und zuletzt in Oxyd.

3). Das **kohlensaure Cadmium** oder Cadmiumkarbonat = $CdCO_3$ entsteht[5]) auf Zusatz wässriger Alkalikarbonatlösungen zu den Lösungen der Cadmiumsalze, z. B. zu einer solchen von Cadmiumsulfat, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

[1]) Siehe Erkl. 1501.
[2]) „ „ 1502.
[3]) „ „ 1503.
[4]) „ „ 1504.
[5]) „ „ 1505.

Erkl. 1505. Es sei daran erinnert, dass durch doppelte Umsetzung zwischen den Zinksalzen und Alkalikarbonaten in wässriger Lösung stets basische Salze entstehen [1]).

Erkl. 1506. Die Zersetzung des kohlensauren Cadmiums zu Cadmiumoxyd beim starken Glühen entspricht der Gleichung:

$$CdCO_3 = CdO + CO_2$$

Kohlensaures Cadmium, Cadmiumoxyd, Kohlenstoffdioxyd

Erkl. 1507. Mit Chlorkalium z. B. vermag das Cadmiumchlorid folgende drei Doppelsalze zu bilden:

$$2CdCl_2 + 2KCl + H_2O$$
$$CdCl_2 + 2KCl$$
$$CdCl_2 + 4KCl.$$

Dieselben scheiden sich beim Eindampfen einer Lösung von Chlorcadmium und Chlorkalium dem Konzentrationsgrade entsprechend nacheinander aus.

Erkl. 1508. Das Cadmiumbromid $= CdBr_2$, das Cadmiumjodid $= CdJ_2$ und das Cadmiumfluorid $= CdFl_2$ sind gleichfalls bekannt. Praktische Bedeutung hat von diesen Haloidsalzen nur das Jodid, welches bisweilen in der Photographie Anwendung findet.

Auch die Cadmiumsalze der sauerstoffhaltigen Halogenwasserstoffsäuren sind dargestellt worden.

Erkl. 1509. Von Wichtigkeit ist das Schwefelcadmium oder Cadmiumsulfid $= CdS$, welches sich auch natürlich als sog. Greenockit findet.

Auf künstlichem Wege lässt sich dasselbe beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die neutrale oder saure Lösung eines Cadmiumsalzes erhalten. Aus schwefelsaurem Cadmium bildet es sich z. B. im Sinne der Gleichung:

$$CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4$$

Schwefelsaures Cadmium, Schwefelwasserstoff, Schwefelcadmium, Schwefelsäure

Dieses Sulfid wird auch technisch in ziemlich bedeutenden Mengen fabriziert und zwar durch Vermischen von Cadmiumsulfatlösung mit einer solchen von Schwefelnatrium, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$CdSO_4 + Na_2S = CdS + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Cadmium, Schwefelnatrium, Schwefelcadmium, Schwefelsaures Natrium

Dasselbe bildet einen tiefgelben Niederschlag von schöner Farbe und findet sowol mit Wasser als auch mit Oel angerührt vielfach Anwendung als Malerfarbe (jaune brillant = Brillantgelb). Bisweilen dient es auch zum Färben von Toilettenseifen, sowie zur Erzeugung von Buntfeuern.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 259 unter 4.

$$CdSO_4 + Na_2CO_3 = CdCO_3 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Cadmium, Kohlensaures Natrium, Kohlensaures Cadmium, Schwefelsaures Natrium

Der auf diese Weise erhaltene weisse Niederschlag stellt das neutrale Cadmiumkarbonat dar. In Wasser ist dasselbe unlöslich, in Säuren löst es sich unter Abgabe von Kohlendioxyd auf und erst bei starker Rotglut verwandelt es sich in Oxyd [1]).

4). Das **Chlorcadmium** oder **Cadmiumchlorid** — $CdCl_2$ lässt sich als wässrige Lösung beim Behandeln von metallischem Cadmium, Cadmiumoxyd, Cadmiumkarbonat oder Cadmiumsulfid mit Chlorwasserstoffsäure gewinnen.

Beim Verdunsten seiner so erhaltenen Lösungen hinterbleibt es als wasserhaltiges, in Prismen kristallisierendes Salz von der Formel $= CdCl_2 + 2H_2O$. Dasselbe verwittert an der Luft unter Verlust seines Kristallwassers und lässt sich auch durch kurzes Erhitzen in wasserfreien Zustand überführen. Ohne Kristallwasser schmilzt es leicht beim Erhitzen, verflüchtigt sich darauf und sublimiert in farblosen glänzenden Schüppchen. Mit den Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle bildet es Doppelchloride [2]) von verschiedener Zusammensetzung [3]).

5). Das **schwefelsaure Cadmium** [4]) oder Cadmiumsulfat $= CdSO_4$ lässt sich auf einfache Weise durch Auflösen von Cadmiumoxyd in verdünnter Schwefelsäure darstellen:

$$CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$$

Cadmiumoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Cadmium, Wasser

Aus der eingeengten Lösung scheidet sich das Sulfat [5]) in wasserhaltiger Form

[1]) Siehe Erkl. 1506.
[2]) „ „ 1507.
[3]) „ „ 1508.
[4]) „ „ 1509.
[5]) „ „ 1510.

und von der Zusammensetzung: $3 CdSO_4 + 8 H_2O$ aus. In Wasser ist es leicht löslich, beim Erhitzen verliert es gegen 100° 5 Molekule und den Rest des Kristallwassers beim schwachen Glühen, ohne dass im letzteren Falle ein basisches Salz unter Verlust von Säure zugleich gebildet wird. Erst durch anhaltendes starkes Glühen entweicht ein Teil des Schwefeltrioxyds, indem gemäss der Gleichung:

$$2 CdSO_4 = \underbrace{CdO + CdSO_4}_{} + SO_3$$

Neutrales schwefelsaures Cadmium — Basisch-schwefelsaures Cadmium — Schwefeltrioxyd

basisch-schwefelsaures Cadmium ($Cd_2OSO_4 = CdO + CdSO_4$) zurückbleibt, aus welchem schliesslich auch das zweite Molekul Schwefeltrioxyd entweicht, so dass reines Cadmiumoxyd an letzter Stelle erhalten wird:

$$Cd_2OSO_4 = 2 CdO + SO_3$$

Basisch-schwefelsaures Cadmium — Cadmiumoxyd — Schwefeltrioxyd

Mit den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle vermag es eine Reihe charakteristischer Doppelsalze zu bilden, welche denen des Zinks und Magnesiums analog sind [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1511.

Erkl. 1510. Die Cadmiumsalze der übrigen Säuren haben keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 1511. Für die in Wasser löslichen Cadmiumsalze gelten folgende allgemeine Reaktionen. In der wässrigen Auflösung von schwefelsaurem Cadmium erzeugt:

1). Zink die Abscheidung von graugefärbtem Cadmium,

2). Natron oder Kalilauge einen im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von weissem Cadmiumhydroxyd $= Cd(OH)_2$,

3). Salmiakgeist ebenfalls Fällung von Hydroxyd $= Cd(OH)_2$, welches aber im Ueberschusse dieses Reagens leicht löslich ist,

4). Kohlensaures Alkali Abscheidung von weissem neutralem Cadmiumcarbonat $= CdCO_3$, welches in überschüssigem kohlensaurem Kali und Natron unlöslich ist, von Ammonkarbonat — besonders bei Gegenwart von Salmiakgeist — dagegen leicht gelöst wird.

5). Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von gelbem Cadmiumsulfid $= CdS$.

IX. Ueber das Kupfer.

Symbol = Cu. Atomgewicht = 63. Zweiwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Kupfers.

Frage 293. Auf welche weise wird metallisches Kupfer gewonnen?

Antwort. Die zur Gewinnung des Kupfers [1]) aus den Erzen angewandten Verfahren sind nach der Beschaffenheit der letzteren und nach den darin enthaltenen Beimengungen sehr verschieden. Zweckmässig kann man unterscheiden:

a). Gewinnung des Kupfers aus den oxydischen d. h. sauerstoffhaltigen Erzen,

[1]) Siehe die Erkl. 1512 und 1513.

Erkl. 1512. Das Kupfer gehört zu den auf der Erde am weitverbreitetst vorkommenden Elementen. Schon seit den ältesten Zeiten, vor dem Eisen, ist es bekannt gewesen und diente hauptsächlich zur Herstellung der Waffen und Schneidewerkzeuge. Da es hauptsächlich von der Insel Cypern zu den alten Griechen und Römern gelangte, so wurde es als aes cyprium (vom lateinischen aes = Erz, also cyprisches Erz) genannt, auf welche Bezeichnung der jetzt

allgemeine Name: Kupfer zurückzuführen ist. Dass es bei den Alchymisten als Venus bezeichnet wurde und die kurze Bezeichnung ♀ trug, ist bereits in Erklärung 62, Bd. I erwähnt.

Erkl. 1513. Ueber das Vorkommen des Kupfers in der Natur sei folgendes erwähnt: Gediegen findet es sich in bedeutenden Mengen teils in Form von Platten, teils baumförmig, teils kristallisiert in Schweden, Sibirien, China, Japan, hauptsächlich aber am nordamerikanischen Lake superior. Wichtiger sind die Kupfererze, da dieselben vorwiegend für die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers von grösster Bedeutung sind. Dahin gehören:

1). Rotkupfererz $= Cu_2O$, welches in Oktaedern kristallisiert oder derb vorkommt (England, Australien) und zu welchem auch das Ziegelerz zu rechnen ist, welches ein durch Eisenhydroxyd verunreinigtes Kupferoxyd darstellt.

2). Kupferlasur $= 2CuCO_3 + Cu(OH)_2$, welche blaue bis schwarzblaue Farbe besitzt, bald in schiefen rhombischen Prismen kristallisierend, bald in kugeligen Ausbildungen, bald derb, bald erdig auftritt und hauptsächlich in Sibirien und England (Cornwallis) gefunden wird.

3). Malachit $= CuCO_3 + Cu(OH)_2$ grün von Farbe in ähnlicher Ausbildung wie die Lasur und meist mit letzterer zusammen vorkommend. Die Hauptfundstätte ist der Ural.

4). Kupferglanz $= Cu_2S$, welcher sich kristallisiert oder amorph findet, schwarzgrüne Farbe und Metallglanz besitzt; derselbe kommt hauptsächlich in China vor wie auch

5). das Buntkupfererz $= 3Cu_2S + Fe_2S_3$, welches teils oktaedrisch, hauptsächlich aber amorph (gemengt mit Kupferglanz) vorkommt.

6). Kupferkies $= Cu_2S + Fe_2S_3$, welcher tetragonale Oktaeder bildet oder amorph vorkommt, gelbe Farbe besitzt und das verbreitetste Kupfererz darstellt; in Europa bildet es das Haupterz für die Gewinnung des Kupfers.

Ausserdem sind zu erwähnen: 7) die Fahlerze, welche ausser Halbschwefelkupfer $= Cu_2S$ noch Arsen, Antimon, Eisen und Silber enthalten.

Erkl. 1514. Bei dem Rösten entstehen auch Sulfate wie $CuSO_4$ und $FeSO_4$, welche aber beim nachfolgenden Niederschmelzen wieder reduziert werden.

Erkl. 1515. Das beim Rösten gebildete Eisenoxyd wird beim Niederschmelzen zu Oxydul reduziert, welches sich mit dem Siliciumdioxyd der Schlacke vereinigt, während das entstandene Kupferoxyd nicht in die Schlacke geht, da sich dasselbe mit dem Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS} + \underset{\text{Eisenoxydul}}{FeO}$$

b). Gewinnung desselben aus den kiesigen d. h. schwefelhaltigen Erzen.

Ausserdem kommt noch in Frage:

c). Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege (sog. hydrometallurgische Kupfergewinnung).

1). Die Abscheidung des Kupfers aus den oxydischen oder sauerstoffhaltigen Erzen (Rotkupfererz, Malachit und Lasur) ist der am wenigsten schwierige Prozess. Die Erze werden mit Kohle gemengt und in Schachtöfen geschmolzen unter Zusatz von schlackenbildenden Substanzen. In diesem Falle wirken der Kohlenstoff und das zunächst gebildete Kohlenstoffmonoxyd reduzierend auf die oxydhaltige Erzmasse ein und das reduzierte Metall sinkt langsam nieder und wird in besonderen, am unteren Ende des Ofens befindlichen Vertiefungen aufgesammelt.

2). Weit umständlicher ist dagegen die Isolierung, das sogen. Ausbringen des Kupfers aus den kiesigen oder geschwefelten Erzen, sowohl weil das Eisen und der Schwefel beseitigt als auch das meist darin enthaltene Silber zugleich gewonnen werden muss. Die betreffenden Erze werden zunächst unter Zutritt von atmosphärischer Luft geröstet[1]), wobei etwa vorhandenes Arsen und Antimon sowie ein Teil des Schwefels sich verflüchtigen, indem zugleich ein Teil des geschwefelten Kupfers in Oxyd $= CuO$ verwandelt wird und das Schwefeleisen $= FeS$ zum Teil in Eisenoxyd $= Fe_2O_3$ übergeht.

Die so erhaltene Röstmasse[2]) wird nun mit kieselsäurehaltigem Material und Kohlen in Schachtöfen verschmolzen („niedergeschmolzen"). Das beim Rösten entstandene Kupferoxyd setzt sich hierbei mit dem Schwefeleisen, welches nicht in Oxyd verwandelt worden ist, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS} + \underset{\text{Eisenoxydul}}{FeO}$$

in Schwefelkupfer und Eisenoxydul um. Letzteres vereinigt sich aber weiter mit

[1]) Siehe Erkl. 1514.
[2]) „ „ 1515.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

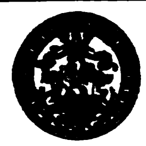
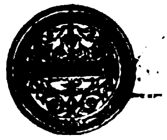
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

L 22.160

1103. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1043. — Seite 465—480.

JUN 18 1892

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1043. — Seite 465—480.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so **dass** die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle Teile der reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen **Lösung** (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, **technischen** und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine Zeit** erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen **Arbeiten eine** vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln**, Formeln, Sätze etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt werden**.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen **aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und **wird** deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

und da Schwefelkupfer und Kupferoxyd bei höherer Temperatur im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS} + \underset{\text{Kupferoxyd}}{2CuO} = \underset{\text{Kupfer}}{3Cu} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

unter Bildung von metallischem Kupfer und unter Entweichen von Schwefeldioxyd auf einander einwirken.

Erkl. 1516. Da, wo silberhaltige Kupfererze zur Verwendung kommen und der Gehalt derselben an Silber die Abscheidung des letzteren lohnend erscheinen lässt, wird meist vor dem Garmachen das Entsilbern vorgenommen. Zu diesem Zwecke wird das Schwarzkupfer mit Blei zusammengeschmolzen und die so erhaltene geschmolzene Kupferbleisilber - Legierung in einzelne Scheiben gegossen. Letztere werden zunächst langsam erkalten gelassen, um eine Entmischung der Legierung zu bewirken, insofern als bei allmählicher Abkühlung diese Masse sich in bleihaltiges Kupfer und silberhaltiges Blei trennt, und dann auf besonderen Gerüsten zwischen Kohlen so lange erhitzt, bis das leichter schmelzende, silberhaltige Blei von dem schwerer schmelzbaren bleihaltigen Kupfer völlig abgetropft ist. Das bei dieser Operation, dem sog. Saigern, abfliessende silberhaltige Blei wird in besonderen Gruben gesammelt und durch das sog. Abtreiben das Silber isoliert, wovon bei letzterem Metalle noch die Rede sein wird.

Wie leicht einzusehen, sind mit dem geschilderten Saigerprozesse grosse Verluste verknüpft; aus diesem Grunde wendet man vielfach zur Abscheidung des Silbers aus dem Schwarzkupfer auch das sog. Amalgamationsverfahren an, welches gleichfalls beim Silber besprochen wird.

Erkl. 1517. Die Gewinnung des Kupfers auf trockenem Wege ist immerhin recht umständlich und sehr kostspielig, besonders konnten an Kupfer arme Erze überhaupt nicht verarbeitet werden, wofern nicht deren Gehalt an Silber eine lohnende Verhüttung ermöglichte. Da seit dem letzten Jahrzehnt die Säuren wegen ihres niederen Preises mehr und mehr Verwendung im grossen gefunden haben, so hat man dieselben auch benutzt, um — auf nassem Wege — aus den kupferärmeren Erzen, und zwar aus den geschwefelten nach voraufgegangenem Rösten, das Kupfer mittelst Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu entziehen. Aus der erhaltenen Lösung des Kupferchlorids oder Kupfersulfats wird das Kupfer dann mittelst Eisenabfälle niedergeschlagen und das so gewonnene Kupfer als Cementkupfer in den Handel gebracht. (S. Erkl. 1518.)

Man unterscheidet diese Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege als sog. hydrometallurgische Kupfergewinnung von derjenigen, welche auf trockenem Wege bewerkstelligt wird.

den kieselsäurehaltigen Zuschlägen zu kieselsauren Eisensalzen, die sich der Schlacke beimengen und auf diese Weise beseitigt werden, während das geschmolzene Erz, der „Stein" reicher an Schwefelkupfer geworden ist, als das verhüttete Erz.

Der Stein wird von neuem geröstet und darauf unter kieselsäurehaltigen Zuschlägen niedergeschmolzen, wodurch ein an Schwefelkupfer noch reicherer Stein gewonnen wird. Da nun bei fortgesetztem Rösten und Niederschmelzen desselben Steins schliesslich die vorhandene Menge des Schwefeleisens zur völligen Umwandlung des Kupferoxyds in Schwefelkupfer nicht mehr ausreicht, so enthält nach mehreren derartigen Operationen der Stein auch metallisches Kupfer, da das Kupferoxyd beim Niederschmelzen von der Kohle reduziert wird. Das auf diese Weise entstandene kupfer- und schwefelkupferhaltige Produkt heisst in der Technik „Schwarzkupfer". Letzteres wird einer Oxydationsschmelze unterworfen und dadurch von allen denjenigen Metallen wie Eisen, Blei, Nickel u. s. w., welche leichter als Kupfer oxydierbar sind, befreit. Diese Operation, das sogen. „Garmachen des Schwarzkupfers" wird entweder auf Herden oder in Flammenöfen vorgenommen[1]), indem das Schwarzkupfer in mit Thon und Kohle ausgefütterten halbkugeligen Vertiefungen des Herdes bezw. des Ofens unter einer Decke von Kohlen vermittelst eines Gebläses geschmolzen und zuletzt die Gebläseluft gegen die Oberfläche der Schmelzmasse gerichtet wird, wodurch obige Oxydation ermöglicht wird. Wenn das Kupfer völlig gar ist, werden die obenaufschwimmenden Schlacken abgehoben und die Schmelze durch Aufspritzen von Wasser erhärtet. Das so erhaltene scheibenförmige Garkupfer kommt in den Handel als Rosettenkupfer mit einem Gehalt von 98—99% Kupfer. Da dasselbe Kupferoxydul enthält und daher weder schmiedbar noch walzbar ist, so wird es einer weiteren

[1]) Siehe Erkl. 1516.

Erkl. 1518. Ausser dem technischen Kupfer (Rosetten- und Cementkupfer) ist noch das chemisch reine Kupfer zu erwähnen. Dieses wird entweder durch Zersetzung von reinem Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas bei Rotglut, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

oder durch elektrolytische Zersetzung wässeriger Kupfersulfatlösungen gewonnen.

Operation, dem „Hammergarmachen", unterworfen und zwar auf einem Herde mit Kohlen so lange verschmolzen, bis eine Probe sich hämmern lässt, bis also das Kupfer hammergar geworden[1]) ist.

Frage 294. Welche Eigenschaften sind für das metallische Kupfer charakteristisch?

Antwort. Das Kupfer besitzt in metallischem Zustande eine rote Farbe[2]), starken Glanz und das spezifische Gewicht 8,9. Es ist schweissbar, sehr geschmeidig und dehnbar, so dass es zu feinem Draht ausgezogen und zu dünnen Blättchen ausgewalzt oder ausgeschlagen werden kann. An trockener Luft ist es vollkommen beständig, bedeckt sich aber in feuchter und kohlendioxydhaltiger Atmosphäre mit einer grünen Schicht von basischkohlensaurem Kupfer, sogen. Grünspan. Beim Erhitzen überzieht es sich mit einer roten Decke von Oxydul $= Cu_2O$, bei stärkerem Erhitzen mit einer solchen von schwarzem oxydulhaltigen Kupferoxyd, dem sogen. Kupferhammerschlag. Gegen 1054° schmilzt es[3]) und im Knallgasgebläse lässt es sich verdampfen. Von den verdünnten Säuren (Salz- und Schwefelsäure) wird das Kupfer nicht[4]) verändert, sofern Luftzutritt an die von der Säure berührten Stellen ausgeschlossen ist, während andernfalls das Kupfer Oxydation erleidet und als Oxyd von den Säuren leicht gelöst wird. Ganz ähnlich ist sein Verhalten gegen Salmiakgeist. In verdünnter, selbst kalter Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd[5]) auf, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupfer}}{3\,Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Kupfer}}{3\,Cu(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

Erkl. 1519. Das Kupfer ist das einzige rotgefärbte Metall. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass es eigentlich hell gelbrot gefärbt ist und die dunkelrote — gewöhnlich kupferrot genannte — Farbe von einem dünnen Ueberzuge von Kupferoxydul $= Cu_2O$ herrührt.

Erkl. 1520. Das Kupfer besitzt im geschmolzenen Zustande die Eigenschaft, Gase zu absorbieren und diese beim Abkühlen kurz vor dem Erstarren wieder zu verlieren. Aus diesem Grunde zeigen grössere an der Luft geschmolzene Kupfermassen vor dem Festwerden eine eigentümliche Erscheinung, indem die eingeschlossenen Luftteilchen entweichen und zwar mit solcher Heftigkeit, dass unter Zischen selbst Metallteilchen mitgerissen werden. Diese Erscheinung heisst Spritzen oder Spratzen, und das dabei losgetrennte Kupfer wird als Spritzkupfer bezeichnet. Auf diese Eigentümlichkeit des geschmolzenen Kupfers ist ferner das Blasigwerden des Kupfers beim Erstarren zurückzuführen.

Erkl. 1521. Aehnlich wie von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird das metallische Kupfer auch von organischen Säuren bei Luftzutritt langsam aufgelöst. Dieses Verhalten ist von grösster Wichtigkeit für die Haushaltschemie, weil man ohne jede Gefahr in blank gescheuerten, also oxydfreien, kupfernen Kesseln saure Speisen wohl kochen, aber auf keinen Fall erkalten lassen darf. Da beim Kochen durch den entweichenden Wasserdampf die Luft von den kupfernen, mit den sauren Speisen in Berührung gekommenen Kesselwänden ferngehalten wird, so kann eine Lösung von Kupfer nicht eintreten, was aber beim Erkaltenlassen der Fall ist. Alle in Wasser löslichen Kupfersalze besitzen aber giftige Eigenschaften für den menschlichen Organismus.

Erkl. 1522. Ueber die Darstellung von Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd $= NO$ aus metallischem Kupfer und Salpetersäure vergl. Bd. I Antwort auf Frage 181 und Exp. 95.

---

[1]) Siehe Erkl. 1517.
[2]) „ „ 1519.
[3]) „ „ 1520.
[4]) „ „ 1521.
[5]) „ „ 1522.

Von heisser konzentrierter Schwefelsäure wird es gleichfalls gelöst und zwar unter Freiwerden von Schwefeldioxyd [1]), dessen Bildung im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

Kupfer, Schwefelsäure, Schwefelsaures Kupfer, Wasser, Schwefeldioxyd

Das Wasser wird von dem Kupfer erst bei heller Rotglut, aber stets nur in geringer Menge zerlegt; selbst bei Gegenwart von Schwefelsäure übt es keinerlei Wirkung auf Wasser aus.

Das Kupfer findet infolge seiner schätzbaren Eigenschaften, wie Beständigkeit, Dehnbarkeit und Festigkeit [2]) eine äusserst vielseitige Anwendung; es dient hauptsächlich:

1). zur Herstellung von Münzen [3]),

2). zur Fabrikation der verschiedenartigsten Gerätschaften (Hausgerät, Destillierblasen, Blech, Draht u. s. w.

3). als Bestandteil sehr zahlreicher Legierungen (Messing, Bronze, Neusilber) [4]),

4). zur Darstellung sehr vieler technisch wichtiger Präparate (Kupfervitriol, Grünspan u. s. w.) [5])

[1]) Siehe Erkl. 1523.
[2]) „ „ 1524.
[3]) „ „ 1525.
[4]) „ „ 1526, 1527 und 1528.
[5]) „ „ 1529.

Erkl. 1523. Die Bildung von Schwefeldioxyd aus Kupfer mittelst Schwefelsäure ist bereits in Bd. I Antwort auf Frage 538 besprochen.

Erkl. 1524. Die Festigkeit des metallischen Kupfers geht wohl am besten daraus hervor, dass ein nur 2 mm dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 240 kg reisst.

Erkl. 1525. Ueber die Verwendung des Kupfers als Bestandteil unserer Scheidemünzen vergl. Erkl. 1490.

Erkl. 1526. Das Messing ist bereits in den Erkl. 1487—1489, die Bronze in Erkl. 1491 und das Neusilber in Antw. auf Frage 286 charakterisiert.

Erkl. 1527. Sehr dünnes Kupferblech aus möglichst reinem Metall gewalzt dient zur Fabrikation der Zündhütchenhüllen.

Erkl. 1528. Das Kupfer befindet sich im Handel entweder als Rosettenkupfer, in Scheiben, in Blöcken oder in Platten

Am schönsten, und von den Messingfabrikanten und Kupferdrahtarbeitern am gesuchtesten ist das russische, sowie das schwedische Kupfer. Das deutsche Produkt ist ähnlich dem amerikanischen weniger rein und zu feineren Arbeiten weniger geeignet.

Erkl. 1529. Ueber den Kupfervitriol vergl. Antwort auf Frage 296 unter 5.

119). Ueber die Verbindungen des Kupfers.

Frage 295. Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Kupfers anzuführen?

Antwort. Das Kupfer [1]) vermag zwei Reihen von Verbindungen zu bilden:

a). Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen, welche der allgemeinen Formel: Cu_2m_2 (m = einwertiges Element) entsprechen,

b). Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: $Cu\,m_2$ ausdrücken lässt.

[1]) Siehe Erkl. 1530.

Erkl. 1530. Die beiden Verbindungen: Vierfachkupferoxyd = Cu_4O und Kupferdioxyd oder Kupfersuperoxyd = CuO_2, welche sich der Kupferoxydul- bezw. Kupferoxydreihe nicht unterordnen lassen, sind ziemlich unbeständig, nicht eingehend erforscht und ohne praktische Bedeutung.

Frage 296. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Kupferoxydulverbindungen bemerkenswert?

Antwort. Von praktischer Bedeutung sind folgende Kupferoxydulverbindungen[1]):

a). Kupferoxydul = Cu_2O,
b). Kupferchlorür = Cu_2Cl_2.

1). Das **Kupferoxydul** oder Cuprooxyd = Cu_2O, welches natürlich vorkommt[2]), lässt sich durch Glühen von Kupferoxyd und metallischem Kupfer (Kupferfeile) entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu_2O}$$

oder durch Schmelzen von Kupferchlorür (5 Teile) mit Soda (3 Teile) gemäss der Gleichung[3]) gewinnen:

$$\underset{\text{Kupferchlorir}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu_2O} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Dasselbe bildet ein besonders in feiner Verteilung karminrotes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert. Von Wasser wird es gar nicht, von Salmiakgeist dagegen leicht gelöst[4]). Gegen Säuren zeigt es das folgende Verhalten: Während es sich in den Halogenwasserstoffsäuren unter Ueberführung in lösliche Kupferoxydulhaloidsalze[5]) löst, in Salzsäure z. B. entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu_2O} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Kupferoxydulchlorid (Kupferchlorür)}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

wird es von den meisten sauerstoffhaltigen Säuren zwar auch gelöst, aber unter gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Kupfer und Bildung von Oxydsalz, z. B. von Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

Erkl. 1531. Die Existenz einer aus Kupfer- und Wasserstoff bestehenden Verbindung, des sog. Kupferwasserstoffs = Cu_2H_2, welcher dem Kupferoxydule Cu_2O entspräche, ist nicht völlig sicher erwiesen.

Erkl. 1532. Natürlich findet sich das Kupferoxydul als Rotkupfererz und mit Eisenhygemengt unter dem Namen Ziegelerz.

Erkl. 1533. Die beim Glühen eines Gemenges von Kupferchlorid und Soda entstandene Schmelze hinterlässt nach wiederholtem Auslaugen mit Wasser das Kupferoxydul als ein rotes Pulver.

Erkl. 1534. Auch von Salmiakgeist wird das Kupferoxydul farblos gelöst, und auf diese Eigenschaft des ersteren ist auch die Fähigkeit desselben zurückzuführen, Kupfer bei Luftzutritt allmählich aufzulösen, indem nicht das letztere als solches sondern erst das durch die oxydierenden Wirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs gebildete Oxydul gelöst wird.

Erkl. 1535. Das dem Oxydul = Cu_2O entsprechende Oxydulhydrat oder Cuprohydrat = $Cu_2(OH)_2$ scheidet sich auf Zusatz von Alkalilauge zu dem in Salzsäure gelösten Chlorür aus und entsteht hierbei im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Kupferoxydulhydrat}}{Cu_2(OH)_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

Dasselbe bildet ein gelbes Pulver, verwandelt sich an der Luft aber sofort in Kupferoxydhydrat oder Cuprihydrat.

Erkl. 1536. Die Kupferoxydulsalze sind zum Teil nicht eingehend untersucht; dieselben sind teils farblos, teils gelb oder rot gefärbt, und zeigen gegen die üblichen Reagentien das folgende Verhalten:

In einer salzsauren Lösung des Kupferchlorürs erzeugt:

1.) Kali- oder Natronlauge einen Niederschlag von gelbem Oxydulhydrat (vgl. vorstehende Erklärung).

2). Salmiakgeist oder kohlensaures Ammon keine Fällung, sondern nur Blaufärbung.

3). Kalium- oder Natriumkarbonat, Abscheidung von gelbem, kohlensaurem Kupferoxydul:

$$\underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kohlensaures Kupferoxydul}}{Cu_2CO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl}$$

---

1) Siehe Erkl. 1531.
2) „ „ 1532.
3) „ „ 1533.
4) „ „ 1534.
5) „ „ 1535 und 1536.

4). **Kaliumjodid** einen Niederschlag von weissem Kupferjodür, welches sich gemäss der Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} = \underset{\text{Kupferjodür}}{Cu_2J_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl}$$

Erkl. 1537. Die Umwandlung des Kupferchlorids in Kupferchlorür durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in die Lösung des ersteren entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferchlorid}}{2CuCl_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2HOH} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl}$$

Erkl. 1538. Lösungen von Zinnchlorür und Kupferchlorid reagieren auf einander im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferchlorid}}{2CuCl_2} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Zinntetrachlorid}}{SnCl_4}$$

Erkl. 1539. Ueber die leichte Absorption des Kohlenstoffmonoxyds durch salzsaure Kupferchlorürlösungen vergl. Antwort auf Frage 298, Bd. I.

Erkl. 1540. Die übrigen Kupferoxydulsalze wie Kupferjodür $= Cu_2J_2$, schwefligsaures Kupferoxydul $= Cu_2SO_3$ haben nur untergeordnete Bedeutung.

Erkl. 1541. Von Wichtigkeit ist das dem Kupferoxydul $= Cu_2O$ entsprechende Kupfersulfür, Cuprosulfid oder Halbschwefelkupfer, weil es die beständigste Schwefelkupferverbindung ist. Dasselbe bildet den natürlich vorkommenden Kupferglanz $= Cu_2S$ und kommt ferner zusammen mit Eisensesquisulfid in den Mineralien Buntkupfererz $= 3Cu_2S + Fe_2S_3$ und Kupferkies $= Cu_2S + Fe_2S_3$ vor.

Künstlich lässt es sich durch Zusammenreiben von fein verteiltem Kupfer (4 Teile) mit Schwefel (1 Teil) darstellen, wobei meist die Vereinigung unter bis zum Glühen gesteigerter Selbsterwärmung vor sich geht.

Technisch wird es ferner aus Kupferabfällen durch Glühen im Schwefeldampfe gewonnen und dient dann als Ausgangsmaterial für die Herstellung von schwefelsaurem Kupfer.

Dasselbe bildet ein schwarzgraues, weiches Pulver, ist beim Glühen unter Luftabschluss beständig, wird von Wasserstoff bei hoher Temperatur nicht in Kupfer verwandelt, geht aber beim Erhitzen an der Luft leicht in ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupfersulfat über, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupfersulfür}}{2Cu_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{5O_2} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{2CuO} + \underset{\text{Kupfersulfat}}{2CuSO_4}$$

$$\underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer}}{CuSO_4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Sauerstoffaufnahme ins Oxyd über.

2). Das **Kupferchlorür** oder **Cuprochlorid** $= Cu_2Cl_2$ lässt sich unter anderem durch Glühen von metallischem Kupfer in trockenem Chlorwasserstoffgase gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupfer}}{2Cu} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

sowie durch Reduktion aus Kupferchlorid $= CuCl_2$ erhalten. Eine wässerige neutrale Lösung der letzteren Verbindung liefert beim Behandeln mit metallischem Kupfer glatt das Chlorür, welches sich im Sinne der Gleichung gebildet hat:

$$\underset{\text{Kupferchlorid}}{CuCl_2} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2}$$

In ähnlicher Weise wirken Schwefeldioxydgas[1]), sowie Zinnchlorür[2]) auf Kupferchloridlösungen ein.

Das Kupferchlorür bildet ein weisses glänzendes, aus tetraedrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches bei 430° schmilzt und gegen 1000° destilliert. In Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure sowie Salmiakgeist jedoch leicht löslich. An der Luft nimmt es rasch eine grüne Farbe an, indem unter Sauerstoffaufnahme basisches Kupferchlorid gebildet wird. In salzsaurer Lösung vermag es leicht und reichlich Kohlenstoffmonoxyd[3]) zu absorbieren. Auch mit Ammoniak liefert es Doppelverbindungen[4]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1537.
[2]) „ „ 1538.
[3]) „ „ 1539.
[4]) „ „ 1540 und 1541.

Frage 297. Was ist über die wichtigsten Kupferoxydverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften anzuführen?

Erkl. 1542. Kupferoxyd kommt natürlich am Lake superior in Nordamerika unter der Bezeichnung: Kupferschwärze in braunschwarzen Massen vor.

Erkl. 1543. Gewöhnlich wird das Kupferoxyd — auch für elementaranalytische Zwecke — durch Auflösen von metallischem Kupfer in reiner Salpetersäure, durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in einer Schale bis zur Trockne und darauf folgendes Glühen des Rückstandes (wasserfreien Nitrates), bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gewonnen.

Nach diesem Verfahren erhält man dasselbe als zusammengesinterte schwarze Masse.

Erkl. 1544. Das Kupferhydroxyd oder Cuprihydroxyd $= Cu(OH)_2$ entsteht beim Vermischen von Kupferoxydsalzlösungen mit Natronlauge z. B. aus schwefelsaurem Kupfer im Sinne der Gleichung:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) — Natriumhydrat (Natronlauge) — Kupferhydroxyd — Schwefelsaures Natrium

Dasselbe stellt einen voluminösen, amorphen, hellblauen Niederschlag dar, der sich schon unter Wasser, schneller beim Erwärmen unter Wasserverlust entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \\ Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} Cu\langle^{OH} \\ \rangle O \\ Cu\langle_{OH} \end{matrix} + H_2O$$

2 Mol. Kupferhydroxyd — Anhydrokupferhydrat — Wasser

in sog. Anhydrokupferhydrat $= Cu_2O_3H_2$ oder $2Cu(OH)_2 - H_2O$ verwandelt.

Dieser Wasseraustritt kann sich beim weiteren Erhitzen nochmals wiederholen, indem aus 3 Molekulen der Anhydroverbindung zwei Molekule Wasser unter Bildung von $Cu_6H_2O_7$ austreten.

Das Kupferoxydhydrat wie seine Anhydroverbindungen sind ähnlich dem Oxyd im Wasser unlöslich, werden aber von Säuren unter Bildung von Oxydsalzen gelöst.

Erkl. 1545. Von dem Kupferoxyd leitet sich eine Reihe von Salzen ab. Die Kupferoxyd- oder Cuprisalze besitzen im wasserhaltigen Zustande gewöhnlich blaue oder grüne Farbe, sind dagegen in wasserfreier Form farblos.

In der Lösung eines Kupferoxydsalzes z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirken die nachstehenden Reagentien folg. Umsetzungen:

Antwort. Praktische Wichtigkeit besitzen die folgenden Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen:

a). Kupferoxyd $= CuO$,
b). Salpetersaures Kupferoxyd $= Cu(NO_3)_2$,
c). Basisch-kohlensaure Kupferoxydsalze von der Zusammensetzung $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ bezw. $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$,
d). Kupferchlorid $= CuCl_2$,
e). Schwefelsaures Kupferoxyd $= CuSO_4$.

1). Das **Kupferoxyd**[1]) oder Cuprioxyd $= CuO$ lässt sich ausser durch Glühen von metallischem Kupfer an der Luft (vergl. Kupferhammerschlag, Antw. auf Fr. 294) durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd[2]) darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_5$$

Salpetersaures Kupferoxyd — Kupferoxyd — Stickstoffpentoxyd

Dasselbe[3]) bildet ein schwarzes amorphes Pulver, welches bei höherer Temperatur zu einer metallglänzenden Masse zusammensintert, und besitzt die charakteristische Eigenschaft, ausserordentlich leicht zu metallischem Kupfer reduziert zu werden. Von Wasserstoffgas wird es bereits unter Glühhitze entsprechend der Gleichung:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Kupferoxyd — Wasserstoff — Kupfer — Wasser

in metallisches Kupfer übergeführt und andererseits gibt es beim Glühen mit organischen Substanzen an diese seinen Sauerstoff leicht ab, indem letzterer den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben zu Kohlendioxyd bezw. Wasser oxydiert (verbrennt.)

Wegen seiner überaus leichten Reduzierbarkeit findet das Kupferoxyd hauptsächlich in der Elementaranalyse d. h. zur Ermittelung des Kohlenstoff- und

[1]) Siehe Erkl. 1542.
[2]) „ „ 1543.
[3]) „ „ 1544.

1). **Eisen** scheidet rotes Kupfer aus gemäss der Gleichung:

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$

Schwefelsaures Kupferoxyd, Eisen, Kupfer, Schwefelsaures Eisenoxydul

2). **Natron- bezw. Kalilauge** erzeugen einen blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd (siehe vorstehende Erkl.)

3). **Salmiakgeist** scheidet zunächst blaugrünes basisches Salz aus, welches sich im Ueberschusse mit tiefblauer Farbe anflöst.

4). **Soda** bildet unlösliches basisches kohlensaures Kupferoxyd entsprechend der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O$$

Schwefelsaures Kupferoxyd, Natrium-karbonat, Wasser

$$= \underbrace{CuCO_3 + Cu(OH)_2} + CO_2 + 2Na_2SO_4$$

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd, Kohlendioxyd, Schwefelsaures Natrium

5). **Kaliumferrocyanid** oder gelbes Blutlaugensalz scheidet braunrotes Kupferferrocyanid ab:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6$$

Schwefelsaures Kupfer, Kaliumferrocyanid, Kupferferrocyanid

$$+ 2K_2SO_4$$

Schwefelsaures Kalium

6). **Kaliumsulfocyanat** oder Rhodankalium erzeugt in der mit Schwefligsäure gesättigten Lösung Abscheidung von weissem Cuprosulfofocyanat oder Kupferrhodanür:

$$2CuSO_4 + 2KSCN + SO_2 + 2H_2O$$

Schwefelsaures Kupferoxyd, Rhodankalium, Schwefeldioxyd, Wasser

$$= Cu_2(SCN)_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

Kupferrhodanür, Saures schwefelsaures Kalium, Schwefelsäure

7). **Kaliumjodid** fällt aus mit Schwefeldioxydgas gesättigten Lösungen weisses Kupferjodür aus, das sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O$$

Schwefelsaures Kupferoxyd, Jodkalium, Schwefeldioxyd, Wasser

$$= Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

Kupferjodür, Saures schwefelsaures Kalium, Schwefelsäure

Enthielt die Lösung kein Schwefeldioxyd, so bildet sich gleichfalls Kupferjodür, jedoch erscheint die Flüssigkeit von freigewordenem Jod gebräunt:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + J_2$$

Schwefelsaures Kupferoxyd, Jodkalium, Kupferjodür, Jod

$$+ 2K_2SO_4$$

Schwefelsaures Kalium

Wasserstoffgehaltes organischer Verbindung eine äusserst wichtige Verwendung.

2). **Das salpetersaure Kupfer**[1]) oder Cuprinitrat $= Cu(NO_3)_2$, welches sich beim Auflösen von metallischem Kupfer in verdünnter Salpersäure entsprechend der Gleichung:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2$$

Kupfer, Salpetersäure, Salpetersaures Kupferoxyd

$$+ 4\,H_2O + 2\,NO$$

Wasser, Stickstoffmonoxyd

bildet, scheidet sich beim Eindampfen der so erhaltene Auflösung je nach der Temperatur mit 3 Molekulen Kristallwasser in dunkelblauen Prismen oder (bei niederer Temperatur) mit 6 Molekulen Kristallwasser in hellblauen Tafeln aus. Dieselben sind in Wasser sowie Alkohol leicht löslich und zerfliessen beim Aufbewahren an der Luft sehr schnell. Beim Erhitzen geben sie zunächst das Kristallwasser ab, verwandeln sich dann in basisches Salz, welches aus wechselnden Mengen Oxyd und Nitrat besteht, und schliesslich unter Verlust der gesamten Säure in Oxyd $= CuO$.

3). Während das **neutrale kohlensaure Kupferoxyd** $= CuCO_3$ als solches nicht bekannt ist, sind verschiedene basisch-kohlensaure Salze[2]) von Wichtigkeit. Der bei doppelter Umsetzung von schwefelsaurem Kupfer und Soda in konzentrierter, kalter wässeriger Lösung entstehende Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ und entsteht gemäss der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O$$

Schwefelsaures Kupferoxyd, Kohlensaures Natrium, Wasser

$$\underbrace{CuCO_3 + Cu(OH)_2} + 2\,Na_2SO_4 + CO_2$$

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd, Schwefelsaures Natrium, Kohlendioxyd

Derselbe bildet ein voluminöses, blaues Pulver und nimmt beim Auswaschen grössere Dichtigkeit und grüne Farbe

[1]) Siehe Erkl. 1545.
[2]) „ „ 1546.

8). **Schwefelwasserstoff** bewirkt Abscheidung von schwarzem Kupfersulfid gemäss der Gleichung:

$CuSO_4$	+	H_2S	=	CuS	+	H_2SO_4
Schwefelsaures Kupferoxyd		Schwefelwasserstoff		Schwefelkupfer		Schwefelsäure

Das Sulfid ist in verd. Schwefelsäure, selbst heisser, unlöslich und wird von verdünnter Salpetersäure erst beim Kochen gelöst.

Erkl. 1546. Ueber das Vorkommen der basisch-kohlensauren Salze: Kupferlasur oder Azurit = $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$ und Malachit = $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ vergl. Erkl. 1513.

Erkl. 1547. Aus basischem Kupferoxydkarbonat besteht auch der auf Kupfer an feuchter Luft sich bildende sog. edle Grünspan, welchen man lateinisch als aerugo nobilis bezeichnet. Derselbe soll die gleiche Zusammensetzung wie der Malachit haben.

Dabei ist aber zu bemerken, dass der gewöhnliche Grünspan ein Gemenge von basisch-essigsauren Kupfersalzen darstellt, von denen in der organischen Chemie später die Rede sein wird.

Erkl. 1548. Eine Verbindung von neutralem Kupferoxydkarbonat mit Ammoniak = $CuCO_3 + NH_3$ ist bekannt. Dieselbe entsteht beim Vermischen einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammonkarbonat mit Ammoniak. Dieselbe erleidet aber bereits in reinem Wasser Zersetzung.

Erkl. 1549. Interessant ist das Verhalten wässriger Lösungen von Kupferchlorid; eine konzentrierte Auflösung desselben (1 Teil Chlorid in 1 Teil Wasser) besitzt smaragdgrüne Farbe, wie das kristallisierte, 2 Molekule Wasser enthaltende Salz, nimmt aber beim Verdünnen mit Wasser z. B. nach Zusatz von 4 Teilen kalten Wassers hellblaue Farbe an. Vermischt man schliesslich die so erhaltene verdünnte Lösung mit starker Salzsäure so tritt gelbe Färbung ein, wie sie dem wasserfreien Chloride eigen ist.

Erkl. 1550. Die Doppelsalze des Kupferchlorids mit Chlorkalium und Chlorammonium besitzen folgende Zusammensetzungen:

$$CuCl_2 + 2KCl + 2H_2O \text{ bezw. } CuCl_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O.$$

Dieselben kristallisieren in blauen, leichtlöslichen Quadratoktaedern.

Erkl. 1551. Das Kupferbromid = $CuBr_2$, Kupferjodid = CuJ_2 und Kupferfluorid = $CuFl_2$ sind ebenfalls bekannt, gleichen dem Kupferchlorid, sind aber ohne praktische Bedeutung. Das Gleiche gilt für die Kupfersalze der sauerstoffhaltigen Haloidsäuren.

an, in welcher Form er sich aus warmen Lösungen von Kupfersulfat und Soda direkt ausscheidet.

Von der gleichen Zusammensetzung[1]) ist der in der Natur vorkommende Malachit = $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, während das gleichfalls natürlich sich findende Mineral: Kupferlasur oder Azurit eine der Formel: $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzt[2]).

4). Das **Kupferchlorid** oder Cuprichlorid = $CuCl_2$ lässt sich in wässeriger Lösung am einfachsten durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

CuO	+	$2HCl$	=	$CuCl_2$	+	H_2O
Kupferoxyd		Chlorwasserstoffsäure		Kupferchlorid		Wasser

Wird die so erhaltene Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, so scheidet sich das wasserhaltige Salz = $CuCl_2 + 2H_2O$ in smaragdgrünen Prismen oder Nadeln aus, welche von Wasser und Alkohol leicht gelöst werden[3]). Beim Erhitzen wird das wasserhaltige Salz wasserfrei und bei Rotglut verwandelt sich das kristallwasserfreie Salz unter Abgabe von Chlor in Chlorür entsprechend der Gleichung:

$2CuCl_2$	=	Cu_2Cl_2	+	Cl_2
Kupferchlorid		Kupferchlorür		Chlor

Mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid vermag es gut kristallisierende Doppelverbindungen[4]) zu bilden[5]).

5). Das **schwefelsaure Kup eroxyd**, Cuprisulfat oder der Kupfervitriol[6]) = $CuSO_4$ wird technisch durch Rösten von Kupfersulfiden oder Kupferstein und darauf folgendes Auslaugen der Röstmasse mit Wasser gewonnen[7]). In diesem Falle ist demselben stets schwefelsaures Eisenoxydul beigemengt, von welchem es

---

[1]) Siehe Erkl. 1547.
[2]) „ „ 1548.
[3]) „ „ 1549.
[4]) „ „ 1550.
[5]) „ „ 1551 und 1552.
[6]) „ „ 1553.
[7]) „ „ 1554 und 1555.

Erkl. 1552. Verschiedene basische Kupferchloride oder Kupferoxychloride sind dargestellt. Dieselben entstehen unter anderem, wenn Kupferchloridlösung mit zur vollständigen Füllung nicht genügenden Mengen Natronlauge vermischt wird, und bestehen aus wechselnden Mengen von Kupferchlorid und Kupferoxyd.

Erkl. 1553. Die dem Kupferoxyd entsprechende Schwefelkupferverbindung, das Kupfersulfid oder Cuprisulfid = CuS, welches sich in geringen Mengen natürlich findet (sog. Kupferindig), entsteht beim Fällen von Kupferoxydsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff (vergl. Erkl. 1545) oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel bei einer Temperatur, bei welcher Entzündung des Schwefels nicht eintritt.

Es bildet eine nicht sehr beständige Verbindung, insofern als es beim Erhitzen unter Verlust der Hälfte seines Schwefelgehaltes in das weit beständigere Cuprosulfid = Cu_2S übergeht.

Erkl. 1554. Der Kupfervitriol findet sich natürlich oft in Gruben entweder als feste Masse oder Lösung in den sog. Gruben- oder Cementwässern.

Erkl. 1555. Schwefelsaures Kupfer wird in grossen Mengen bei der Scheidung d. i. Trennung des Goldes vom Silber, bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf goldhaltiges Silber gewonnen. Die angewandte Säure löst das Silber und aus der erhaltenen Silbersulfatlösung wird mittelst Kupfer das Silber gefällt, wobei sich, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Silber}}{Ag_2SO_4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupferoxyd}}{CuSO_4}$$

eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer bildet.

Erkl. 1556. 1 Teil Kupfervitriol löst sich in etwa 3 Teilen kaltem und 1/2 Teil kochendem Wasser. In Alkohol löst sich derselbe nur sehr wenig.

Erkl. 1557. Von dem Kupferammoniumsulfat ist das sog. schwefelsaure Kupfer-Ammoniak zu unterscheiden, welches am einfachsten beim Eintragen von Kupfervitriol in Salmiakgeist erhalten wird und aus der konzentrirten Auflösung in grossen, dunkelblauen Kristallen sich allmählig abscheidet. Dieselben besitzen die Zusammensetzung: $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ und bilden das sog. Cuprum sulfurico-ammoniatum oder Cuprum ammoniatum der Apotheken.

sich nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus heissgesättigter Lösung trennen lässt, da hierbei zunächst nur reines Kupfersulfat zur Abscheidung gelangt.

Dasselbe kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in blauen, triklinen, meist schön ausgebildeten Kristallen von der Zusammensetzung: $CuSO_4 + 5H_2O$. In Wasser ist es leicht löslich[1]). Beim Erhitzen verliert es gegen 100° 4 Molekule Kristallwasser, während das letzte erst bei 200° entweicht. Wasserfrei bildet es ein farbloses Pulver, welches mit grosser Begierde, selbst unter Wärmeentwickelung Wasser unter gleichzeitiger Blaufärbung wieder aufnimmt, indem so das wasserhaltige Salz zurückgebildet wird. In Salzsäure löst sich das kristallisierte Salz unter Temperaturerniederigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Eindampfen nur kristallisiertes Chlorid liefert, wofern eine hinreichende Menge von Salzsäure verwandt worden war. Wasserfrei und wasserhaltig vermag es Salzsäuregas zu absorbieren.

Das schwefelsaure Kupferoxyd vermag ferner eine Reihe basisch-schwefelsaurer Salze sowie verschiedene Doppelsalze zu bilden wie Kupferammoniumsulfat[2]) = $CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$.

Der Kupfervitriol findet Anwendung:

a). zum Entwässern bestimmter meist alkoholartiger Flüssigkeiten, zu welchem Zwecke er in wasserfreier Form verwandt werden muss, da er als wasserfreies Salz sehr begierig Wasser anzieht,

b). zur Darstellung verschiedener Kupferpräparate, Kupferfarben u. s. w.,

c). hauptsächlich in der Galvanoplastik[3]), worin es deshalb benutzt werden kann, da Kupfervitriollösungen unter dem Einflusse des galvanischen Stromes derartig zersetzt werden, dass sich am negativen Pole metallisches Kupfer abscheidet, welch letzteres sich auf den mit der Elektrode durch Leitung verbundenen Gegenständen in gleichmässigen, deren Formen wiedergebenden Schichten absetzt[4]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1656.
[2]) „ „ 1557.
[3]) „ „ 1558.
[4]) „ „ 1559.

Erkl. 1558. Ueber die Galvanoplastik im Eingehenden vgl dasjenige Lehrbuch aus der Kleyer'schen Encyklopädie, welches die Physik behandelt.

Erkl. 1559. Phosphorsaure, arsen- und kieselsaure Kupfersalze sind nur insofern wichtig, als sich dieselben häufig in der Natur finden, stets aber in geringen Mengen.

Dahin gehören der Libethenit, welcher basisch-phosphorsaures Kupferoxyd $= Cu_3P_2O_8 + Cu(OH)_2$ darstellt, ferner der Olivenit, welcher als basisch-arsensaures Kupfer $= Cu_3As_2O_8 + Cu(OH)_2$ zu betrachten ist, und die kieselsauren Verbindungen: Dioptas $= CuSiO_3 + H_2O$ und der Kieselmalachit $= CuSiO_3 + 2H_2O$.

Arsenigsaures Kupfer $= CuHAsO_3$, welches beim Vermischen von Kupfersalzlösungen mit wässriger Arsenigsäureanhydridlösung und bei darauffolgendem Zusatz von Ammoniak sich bildet, wird unter der Bezeichnung Scheele's Grün häufig als Farbe benützt.

X. Ueber das Gallium.

Symbol = G. Atomgewicht = 69,9. Vierwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Galliums.

Frage 298. Was ist über das Gallium hinsichtlich seiner Darstellung und Eigenschaften zu bemerken?

Antwort. Das metallische Gallium[1]) ist ausschliesslich durch elektrolytische Zerlegung der alkalischen Lösung seines Hydroxyds, welche bei der Isolierung des Galliums am praktischsten verwandt wird, gewonnen und zwar immer nur in sehr geringen Mengen, da dieses Element zu denjenigen gehört, welche überhaupt nur spurenweise in bestimmten Mineralien vorkommen[2]). Aus diesem Grunde ist dasselbe bis jetzt nicht sehr eingehend untersucht worden.

Es stellt ein bläulich-weisses, im geschmolzenen Zustande silberweisses Metall vom spezifischen Gewichte 5,9 dar, besitzt ziemliche Härte, aber nur geringe Dehnbarkeit, da es sich infolge seiner Brüchigkeit nur wenig hämmern lässt. Es schmilzt bereits bei 30° und erstarrt, wenn in die geschmolzene Masse etwas festes Gallium hineingeworfen wird, in

Erkl. 1560. Im Jahre 1875 wurde das Gallium von dem Franzosen Lecoq de Boisbaudran in einer Zinkblende mittelst der Spectralanalyse entdeckt und hierdurch die bereits 1869 von dem Russen Mendelejeff vorhergesagte Existenz eines neuen Elements mit den später für das Gallium auch erwiesenen Eigenschaften ausser Zweifel gestellt.

Der letztgenannte Forscher hatte, ausgehend von dem sog. periodischen System der Elemente, unter anderem für das Gallium vor seiner eigentlichen Entdeckung dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit einer überraschenden Genauigkeit angegeben; von dem periodischen Gesetz der Elemente selbst wird am Schlusse des Werkes eingehender die Rede sein.

Das Element wurde von seinem Entdecker nach der Bezeichnung: Gallia für Frankreich benannt.

Erkl. 1561. Das Gallium kommt — aber stets in äusserst minimalen Mengen — in gewissen Blenden vor, aus denen dasselbe auch dargestellt wird. Um dasselbe abzuscheiden, verfährt man folgendermassen: Die Blende wird

---

[1]) Siehe Erkl. 1560.
[2]) „ „ 1561.

nach dem Rösten mit nur so viel Schwefelsäure behandelt, dass ein Teil ungelöst bleibt. Auf diese Weise beseitigt man den grössten Teil des Zinks in Form seines löslichen Sulfates, während im Rückstande Gallium neben anderen Schwermetallen hinterbleibt. Die schwefelsaure Lösung des Rückstandes wird darauf mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch sämmtliche Metalle, mit Ausnahme des Galliums als Sulfide abgeschieden werden. Nach dem Abfiltrieren der Letzteren erhält man eine Lösung von Galliumsulfat, welches durch Kochen in schwer lösliches basisches Salz verwandelt wird. Nach dem Abfiltrieren wird letzteres wieder in Schwefelsäure gelöst und die Lösung des Sulfates mit überschüssigem Alkali versetzt. Hierdurch werden die etwa noch vorhandenen Spuren anderer Schwermetalle in Form ihrer auch in Alkalien unlöslichen Hydroxyde abgeschieden, während das gleichfalls entstehende Galliumhydroxyd von dem Alkaliüberschuss gelöst wird, so dass man durch Filtrieren eine reine alkalische Lösung von Galliumhydroxyd erhält, welche, der Elektrolyse unterworfen, das Galliummetall selbst liefert.

monoklinen Pyramiden. An der Luft lässt es sich bis zur lebhaften Rotglut erhitzen, ohne zu verdampfen und ohne wesentlich oxidiert zu werden. Selbst im Sauerstoffstrome überzieht es sich erst bei Rotglut mit einer dünnen Oxydschicht, welche ihrerseits das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. In Kali- und Natronlauge, in Ammoniak sowie in Salzsäure löst es sich unter Freiwerden von Wasserstoff. Von Salpetersäure, selbst konzentrierter, wird es erst in der Wärme unter Bildung von salpetersaurem Gallium $= G_2(NO_3)_6$ gelöst.

Praktische Verwendung findet das Gallium natürlich nicht.

---

120). Ueber die Verbindungen des Galliums.

Frage 299. Was ist über die Verbindungen des Galliums anzuführen?

Erkl. 1562. Von Sauerstoffverbindungen des Galliums ist mit Sicherheit nur das Galliumoxyd $= G_2O_3$ bekannt. Dasselbe hinterbleibt beim Glühen von Galliumnitrat, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Galliumnitrat}}{G_2(NO_3)_6} = \underset{\text{Galliumoxyd}}{G_2O_3} + \underset{\text{Salpetersäureanhydrid}}{3N_2O_5}$$

Dasselbe bildet ein weisses Pulver, welches sich in Säuren leicht auflöst.

Das dem Oxyd entsprechende Galliumhydroxyd $= G_2(OH)_6$ ist in reiner Form nicht isoliert. Auf Zusatz von Alkali zu den Galliumsalzlösungen scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher, ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst.

Erkl. 1563. Ausser dem Galliumchlorid $= G_2Cl_6$ ist auch ein um 2 Atome Chlor ärmeres Chlorür $= G_2Cl_4$ bekannt, welches beim gelinden Erhitzen von metallischem Gallium in einem langsamen Chlorstrome sich bildet und weisse, bei 164° schmelzende, gegen 530° siedende Kristalle darstellt. Dasselbe zerfliesst an der Luft und wird von Wasser äusserst lebhaft zersetzt.

Erkl. 1564. Galliumbromid $= G_2Br_6$ entsteht beim Zusammenbringen von Gallium mit der berechneten Menge Brom und das Jodid

Antwort. Von den Verbindungen[1]) des Galliums, welche im allgemeinen nicht genau untersucht sind, seien die Folgenden erwähnt:

1). Salpetersaures Gallium $= G_2(NO_3)_6$,
2). Galliumchlorid $= G_2Cl_6$,
3). Schwefelsaures Gallium $= G_2(SO_4)_3$.

1). Das **salpetersaure Gallium** oder Galliumnitrat $= G_2(NO_3)_6$, welches durch Auflösen von metallischem Gallium in heisser Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Gallium}}{G_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Gallium}}{G_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2}$$

erhalten wird, bleibt beim Eindampfen seiner so gewonnenen Lösungen als Syrup zurück, welcher beim Aufbewahren im Exsiccator langsam zu einer weissen Masse erstarrt, die durch Erhitzen auf etwa 50° Wasser verliert und nun das wasserfreie Nitrat darstellt. In Wasser ist dasselbe leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es und verwandelt sich oberhalb 100° in Galliumoxyd $= G_2O_3$.

[1]) Siehe Erkl. 1562.

$= G_2J_6$ ist durch Erhitzen des Metalls und der entsprechenden Menge Jod gleichfalls dargestellt. Sie zerfliessen an der Luft, sind im Uebrigen aber nicht näher untersucht.

Erkl. 1565. Die Bildung von Galliumsulfat beim Behandeln von Galliummetall mit Schwefelsäure entspricht der Gleichung:

$$G_2 + 3H_2SO_4 = G_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Gallium Schwefelsäure Schwefelsaures Gallium Wasserstoff

Erkl. 1566. Das Galliumammoniumsulfat $= G_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ entspricht in seiner Zusammensetzung und Kristallform dem Aluminiumammoniumalaun (sogenannten Ammoniumalaun) $= Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.

Erkl. 1567. Das Gallium, sowie das gleich zu behandelnde Indium werden vielfach mit dem Aluminium zu einer Gruppe vereinigt. Diese Aehnlichkeit spricht sich ganz charakteristisch

1) in der Leichtflüchtigkeit der 3 Chloride: Al_2Cl_6, G_2Cl_6 und In_2Cl_6;
2) in der Alkalilöslichkeit der Hydroxydverbindungen;
3) in der Fähigkeit der Sulfate, sog. Alaune zu bilden,

aus.

Erkl. 1568. Für das Gallium ist ein zwei violette Linien zeigendes Spectrum charakteristisch.

2). Das **Galliumchlorid** $= G_2Cl_6$ entsteht beim Erhitzen von metallischem Gallium im Chlor- oder Chlorwasserstoffstrome, wobei dasselbe in grossen ungefärbten Nadeln sublimiert. Dieselben[1]) schmelzen bei 75°, beginnen aber bereits unterhalb des Schmelzpunktes (bei ungefähr 60°) zu sublimieren und sieden gegen 215°. An der Luft raucht das Chlorid stark, zieht Wasser an und zerfliesst allmälig zu einem zähen Oel, welches wasserhaltiges Chlorid darstellt[2]).

3). Das **schwefelsaure Gallium** oder Galliumsulfat $= G_2(SO_4)_3$ entsteht[3]) als wässrige Lösung beim Behandeln von Galliummetall mit Schwefelsäure und scheidet sich bei hinreichender Konzentration aus solchen Lösungen als nadlige glänzende Kristallmasse aus. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich, zerfliesst rasch beim Stehen an der Luft und besitzt ferner die charakteristische Eigenschaft in wässriger Lösung sich mit Ammoniumsulfat zu einem gut kristallisierenden wasserhaltigen Doppelsulfat, dem Galliumammoniumsulfat[4]) $= G_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ umzusetzen[5]).

[1]) Siehe Erkl. 1563.
[2]) „ „ 1564.
[3]) „ „ 1565.
[4]) „ „ 1566.
[5]) „ „ 1567 und 1568.

XI. Ueber das Indium.

Symbol = In. Atomgewicht = 113,5. Vierwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Indiums.

Frage 300. Was ist über das metallische Indium anzuführen?

Erkl 1569. Das Indium ist 1863 von Richter und Reich gleichfalls mittelst der Spectralanalyse in gewissen Zinkblenden aus der Gegend von Freiberg in Sachsen aufgefunden worden. Gewisse Blenden vom Harz sind ebenfalls indiumhaltig. Wenngleich das sog. Freiberger Zink nur höchstens 0,1 % an Indium enthält, so lässt sich letzteres doch am zweckmässigsten daraus isolieren, und zwar folgendermassen:

Antwort. Das **Indium**[1],) welches wie das Gallium zu den seltenen Elementen gehört, wird am praktischsten aus dem auf Freiberger Hütten dargestellten Zink gewonnen.

Dasselbe besitzt silberweisse Farbe, neben geringer Härte bedeutende Zähigkeit und ein spezifisches Gewicht von

[1]) Siehe Erkl. 1569.

Man übergiesst die Blende mit einer zum vollständigen Lösen nicht ausreichenden Menge Salzsäure und lässt das Gemisch mehrere Tage stehen. Auf dem nicht gelösten Zink scheidet sich hiebei eine schwammige aus Blei, Indium, Zink, Cadmium, Eisen und Kupfer bestehende Masse aus, welche abgekratzt und in Salpetersäure gelöst wird. Diese Lösung wird eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht, um das Blei in unlösliches und durch Filtrieren zu beseitigendes schwefelsaures Blei überzuführen. Aus dem Filtrate fällt Salmiak im Ueberschusse alles Indium nebst Eisen und Cadmium als Hydroxyd aus. Die Lösung des abfiltrierten Niederschlags wird weiter in Salzsäure gelöst und mit saurem schwefligsaurem Natrium anhaltend gekocht, wodurch sich das Indiumchlorid in schwer lösliches schwefligsaures Indium überführen lässt. Letzteres kann durch Salmiakgeist leicht in's Hydroxyd verwandelt und daraus durch Glühen Indiumoxyd $= In_2O_3$ gewonnen werden, welches schliesslich beim Glühen im Wasserstoffstrome Indiummetall liefert, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Indiumoxyd}}{In_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2} = \underset{\text{Indium}}{In_2} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Der. Name „Indium" schliesslich ist darauf zurückzuführen, dass dieses Metall im Spectrum eine helle indigoblaue Linie zeigt.

7,4. Bei 176° schmilzt es, um bei Weissglut zu verdampfen. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig, beim Erhitzen verbrennt es mit blauer Farbe zu Indiumoxyd. Während es von Salz- und Schwefelsäure nur schwer gelöst wird, löst es sich in Salpetersäure leicht, indem es in die löslichen betr. Salze verwandelt wird.

---

121). Ueber die Verbindungen des Indiums.

Frage 301. Was ist von den Indiumverbindungen erwähnenswert?

Antwort. Näher untersucht sind von den Verbindungen des Indiums nur die Folgenden:

a). Salpetersaures Indium $= In_2(NO_3)_6$,
b). Indiumchlorid $= In_2Cl_6$,
c). Schwefelsaures Indium $= In_2(SO_4)_3$.

1). Das **salpetersaure Indium** oder Indiumnitrat $= In_2(NO_3)_6$, welches — analog dem Galliumnitrat — beim Lösen von Indiummetall in Slapetersäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Indium}}{In_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Indium}}{In_2(NO_3)_6} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2}$$

erhalten wird, bildet nach dem Eindampfen und Aufbewahren im Exsiccator eine weisse, äusserst zerfliessliche in Wasser und Alkohol leicht lösliche wasserhaltige Masse. Bei 100° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $In_2(NO_3)_6 + 9H_2O$;

Erkl. 1570. Auf Zusatz von Ammoniaklösungen zu Indiumsalzlösungen scheidet sich Indiumhydroxyd $= In_2(OH)_6$ aus, bei Anwendung von Indiumsulfat z. B. gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Indium}}{In_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{6(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Indiumhydroxyd}}{In_2(OH)_6} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium}}{3(NH_4)_2SO_4}$$

Der beim Trocknen zunächst hornartige Niederschlag bildet bei 100° eine weisse Masse von obiger Zusammensetzung. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich. Beim Erhitzen liefert es unter Wasserverlust Indiumoxyd entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Indiumhydroxyd}}{In_2(OH)_6} = \underset{\text{Indiumoxyd}}{In_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Erkl. 1570a. Die Zersetzung des salpetersauren Indiums beim Glühen verläuft im Sinne der Gleichung:

$$In_2(NO_3)_6 = In_2O_3 + 3\,N_2O_5$$
Salpetersaures Indium — Indiumoxyd — Salpetersäure anhydrid

beim Glühen geht es zunächst in basisches Salz, dann in Indiumoxyd = In_2O_3 über[1]).

2). Das **Indiumchlorid** = In_2Cl_6 entsteht am einfachsten beim Erhitzen von Indium im Chlorstrome, wobei es unter Ausstrahlung von gelblichem Lichte Chlor aufnimmt und ins Chlorid übergeht.

Dasselbe[2]) bildet eine weisse, bei beginnender Glühhitze flüchtige kristallinische Masse, welche an der Luft äusserst rasch zerfliesst und sich in Wasser unter Zischen löst; beim Eindampfen einer so erhaltenen wässrigen Lösung bei 100° erleidet es keine Zersetzung.

3). Das **schwefelsaure Indium** oder Indiumsulfat = $In_2(SO_4)_3$ hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässrigen durch Behandeln von metallischem Indium mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung als neutrales wasserfreies Salz = $In_2(SO_4)_3$, welches durch stärkeres Erhitzen in unlösliches basisches Salz übergeht. In Wasser ist es leicht löslich. Mit den schwefelsauren Salzen des Kaliums und Ammoniums bildet es charakteristische Doppelsalze, welche beim Vermischen wässriger Lösungen von Indiumsulfat und dem betreffenden Alkalisulfat entstehen und beim Eindampfen der Lösungen sich ausscheiden[3]).

Erkl. 1571. Die dem Indiumchlorid entsprechenden Verbindungen: Indiumbromid = In_2Br_6 und Indiumjodid = In_2J_6 sind durch direkte Vereinigung von Indiummetall mit den betreffenden Halogenen gleichfalls dargestellt worden, aber nicht näher untersucht.

Erkl. 1572 Zu erwähnen ist das schwefligsaure Indium, welches allgemein beim Kochen von Indiumsalzen mit schwefligsaurem Natrium in wässriger Lösung erhalten wird. Dasselbe stellt ein basisches Salz von der Zusammensetzung: $In_2O_3 + In_2(SO_3)_3 + 8\,H_2O$ dar, bildet ein kristallinisches weisses Pulver und wird wegen seiner Unlöslichkeit im Wasser, wie oben erwähnt, zur Abscheidung des Indiums benutzt.

Erkl. 1573. In gewissen Verbindungen vermag das Indium auch mit geringerer Wertigkeit aufzutreten. Dahin gehören das sogenannte Indiumdichlorid = $InCl_2$ und das Indiummonochlorid = $InCl$. Ersteres entsteht beim Erhitzen von Indiummetall im Chlorwasserstoffstoffstrome und bildet eine weisse kristallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt und bei höherer Temperatur sublimiert. Letzteres wird durch Erhitzen von Indiumchlorid mit metallischem Indium erhalten und ist als rote strahlige Masse beschrieben.

In Berührung mit Wasser verwandeln sich beide in das obenerwähnte Indiumchlorid = In_2Cl_6 unter Abseidung von metallischem Indium.

[1]) Siehe Erkl. 1570 und 1570a.
[2]) „ „ 1571.
[3]) „ „ 1572 und 1573.

XII. Ueber das Blei.

Symbol = Pb. Atomgewicht = 206,5. Zweiwertig.

1). Ueber die Gewinnung des Bleis im allgemeinen.

Frage 302. Wie wird das metallische Blei gewonnen?

Antwort. Das sogen. Blei des Handels wird ausschliesslich auf hüttenmännischem Wege aus den Bleierzen[1]), besonders dem Bleiglanz, vermittelst eines äusserst einfachen Abscheidungsprozesses gewonnen, der im Folgendem kurz angedeutet ist:

Der Bleiglanz (Schwefelblei = PbS) wird entsprechend dem Grade seiner

Erkl. 1574. Das Blei (lateinisch = Plumbum) findet sich in folgenden Erzen:
a) Bleiglanz = PbS, welcher teils regulär kristalisiert, teils kristallinisch oder derb vorkommt und hauptsächlich in Schlesien, Sachsen, am Harz, in Spanien (Granada), Nordamerika und Mexico gefunden wird.
b) Weissbleierz oder kohlensaures Blei = $PbCO_3$, welches, wenn rein, rhombische farb-

[1]) Siehe Erkl. 1574.

lose Kristalle bildet, meist aber in grauen Kristallen gefunden wird.

c) Bleivitriol, Vitriolblei oder schwefelsaures Blei = $PbSO_4$, das durch Oxydation von Bleiglanz entstanden ist und letzteren daher meist begleitet.

Von diesen Erzen dient hauptsächlich der Bleiglanz zur Gewinnung von Blei, während, die Verarbeitung des Weissbleierzes nur an wenigen Stellen in Folge seines massenhaften Vorkommens lohnend ist. Die Abscheidung des Bleies aus diesem natürlichen kohlensauren Salz geschieht durch einen einfachen Reduktionsprozess.

Von selteneren bleihaltigen Mineralien seien noch das Rotbleierz oder chromsaure Blei = $PbCrO_4$, das molybdansaure Blei oder Gelbbleierz = $PbMoO_4$ und das phosphorsaure Blei oder Grünbleierz = $Pb_5(PO_4)_3Cl$ erwähnt.

Erkl. 1575. Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt und hat schon frühe eine mannigfache Verwendung gefunden.

1576. Die Oxydation des Bleiglanzes zu Bleioxyd und Bleisulfat während des ersten Stadiums der sogenannten Röstarbeit verläuft im Sinne der zwei Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefelblei (Bleiglanz)}}{2PbS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{2PbO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2}$$

$$\underset{\text{Schwefelblei (Bleiglanz)}}{PbS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2O_2} = \underset{\text{Schwefelsaures Blei}}{PbSO_4}$$

Wird, nachdem der grösste Teil des Bleisulfids in obiger Weise verändert ist, die Temperatur gesteigert und der Luftzutritt zugleich abgeschlossen, so setzen sich die entstandenen Oxydationsprodukte mit dem nicht veränderten Schwefelblei zu Blei um, indem gleichzeitig Schwefeldioxyd entweicht, wie es den folgenden Gleichungen entspricht:

$$\underset{\text{Bleioxyd}}{2PbO} + \underset{\text{Schwefelblei (Bleiglanz)}}{PbS} = \underset{\text{Blei}}{3Pb} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Blei}}{PbSO_4} + \underset{\text{Schwefelblei (Bleiglanz)}}{PbS} = \underset{\text{Blei}}{2Pb} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2}$$

Erkl. 1577. Ueber die Abscheidung des Silbers aus dem Werkblei wird beim Silber ausführlicher die Rede sein.

Erkl. 1578. Bei der Niederschlagsarbeit entsteht durch das Verbrennen der beigemengten Kohle Schmelzhitze, und bei dieser Temperatur wirkt das Eisen, welches entweder als solches zugesetzt wird oder durch Reduktion aus den Oxyden bezw. Hydroxyden, welche in den

Reinheit in verschiedener Weise verarbeitet[1]) und zwar werden die reineren d. h. die an Gangart (Quarz u. s. w.) ärmeren Sorten der sogen. Röstarbeit unterworfen, während für die quarzhaltigen weniger reinen Bleiglanze die Methode der sogen. Niederschlagsarbeit benutzt wird.

Bei der Röstarbeit[2]) wird das zerkleinerte Erz zunächst auf dem Herde eines Flammenofens bei gesteigertem Luftzutritt erhitzt, wodurch sich ein grosser Teil des Bleiglanzes (PbS) zu Bleioxyd und Bleisulfat oxidiert. Darauf wird unter Luftabschluss die Temperatur des Ofens erhöht und hierdurch eine Umsetzung der zuvor entstandenen Oxidationsprodukte (Bleioxyd und Bleisulfat) mit dem unverändert gebliebenen Bleiglanz erzielt, so dass unter Freiwerden von Schwefeldioxyd metallisches Blei, das sogen. **Werkblei**, erhalten wird, welches, obgleich es nicht absolut rein ist, direkt in den Handel gebracht wird, wofern es nicht vorher behufs Gewinnung des nie darin fehlenden Silbers[3]) verarbeitet wird.

Dieser Prozess ist für weniger reine, quarzreichere Erze, nicht anwendbar, weil diese bei dem obigem Verfahren viel kieselsaures Blei liefern, welches sich mit dem Schwefelblei nicht umsetzt.

Aus diesem Grunde wendet man für die an Gangart reicheren Bleiglanzsorten die sogen. Niederschlagsarbeit[4]) an d. h. man mischt die zerkleinerten Erzmassen mit Eisenabfällen oder eisenreichen Zuschlägen (Brauneisenstein, Schlacken vom Eisenfrischprozesse, vom Kupferschmelzprozesse u. s. w.), bringt dieses Gemenge in mit Kohle abwechselnden Schichten in die Bleischmelzöfen (Schachtöfen) ein und befördert die Verbrennung der Kohle durch Einblasen von Luft. Sobald Schmelztemperatur erreicht ist, setzt sich das Eisen mit dem Schwefelblei um, indem ersteres in Schwefeleisen übergeht, während metallisches Blei im geschmolzenen Zustande

---

[1]) Siehe Erkl. 1575.
[2]) „ „ 1576.
[3]) „ „ 1577.
[4]) „ „ 1578.

eisenreichen Zuschlägen enthalten sind, gebildet wird, entsprechend der Gleichung:

$$PbS + Fe = Pb + FeS$$

Schwefelblei (Bleiglanz) Eisen Blei Schwefeleisen

auf den Bleiglanz ein, der seinen Schwefel an das Eisen abgiebt, so dass neben Schwefeleisen auch hier metallisches Blei gewonnen wird.

Erkl. 1579. Chemisch reines Bleioxyd wird am einfachten durch Glühen von wiederholt umkrystallisierten salpetersaurem Blei gemäss der folgenden Gleichung gewonnen:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Salpetersaures Blei Bleioxyd Stickstofftetroxyd Sauerstoff

sich auf dem Herde des Ofens ansammelt. Das leichtflüssige Blei ist von dem sogen. Bleistein bedeckt, welcher aus Schwefeleisen, Schwefelblei und anderen Metallsulfiden besteht, die infolge ihres leichten Erstarrungsvermögens von dem Blei abgezogen werden können.

Von dem mittelst der Röstarbeit bezw. der Niederschlagsarbeit erhaltenen Werkblei ist das **chemisch reine Blei** zu unterscheiden. Letzteres, welches als solches nur beschränkte Verwendung findet, lässt sich nur durch Glühen von reinem Bleioxyd [1]) mit Kohle entsprechend der Gleichung:

$$PbO + C = Pb + CO$$

Bleioxyd Kohlenstoff Blei Kohlenstoffmonoxyd

darstellen.

[1]) Siehe Erkl. 1579.

2). Ueber die Eigenschaften und Verwertung des Bleis im allgemeinen.

Frage 303. Durch welche Eigenschaften ist das metallische Blei charakterisiert?

Antwort. Das metallische Blei besitzt bläulichgraue Farbe und auf frischen Schnittflächen starken Glanz. Sein spezifisches Gewicht beträgt 11,25—11,4. Es ist so weich [1]), dass es sich äusserst leicht mit dem Messer schneiden und auch zu dünnen Blättchen auswalzen lässt (Bleifolie). Seine Dehnbarkeit ist eine ziemlich grosse, seine Festigkeit dagegen sehr gering. Auf frischer Schnittfläche verliert es an der Luft rasch seinen Glanz, indem es infolge von Bildung einer Oxydulschicht (Pb_2O) matt wird. Beim Erhitzen schmilzt [2]) es zunächst (325°) und in der Weissglut gegen 1700° destiliert es. Von reinem Wasser wird es bei Luftzutritt zu Bleihydroxyd = $Pb(OH)_2$ oxidiert, welch' letzteres in Wasser [3]) löslich ist. Enthält dagegen das Wasser Kohlendioxyd oder Mineralsalze besonders Sulfate, so löst ersteres kein Blei, weil durch Einwirkung des

Erkl. 1580. Auch in kristallischer Form lässt sich das metallische Blei erhalten. Zu diesem Zwecke wird eine grössere Menge geschmolzenen Bleies langsam erstarren gelassen und, bevor alles fest geworden ist, der flüssige Teil abgegossen. Man erkennt dann, dass das fest gewordene Metall in deutlichen Octaedern bezw. Würfeln die Wände bedeckt.

Erkl. 1581. Die geringe Härte des Bleies folgt auch daraus, dass letzteres auf Papier abfärbt. In früherer Zeit diente daher das Metall zur Herstellung von Schreibstiften, den sogenannten Bleistiften, während hierfür jetzt Graphit verwandt wird.

Erkl. 1582. Wird geschmolzenes Blei an der Luft weiter erhitzt, so bedeckt es sich mit einer Schicht von Bleisuboxyd = Pb_2O, der sogenannten Bleiasche, welche bei stärkerem Erwärmen in Bleioxyd = PbO und Mennige = Pb_3O_4 übergeht. Bei Rotglut verdampft das Blei, auf Weissglut erhitzt kommt es in's Sieden und verbrennt schliesslich zu Bleioxyd = PbO.

Erkl. 1583. Ueber die Wirkung des Wassers auf Blei sind zahlreiche Untersuchungen angestellt, was namentlich wegen der ganz allgemeinen Verwendung der Bleiröhren für Wasserleitungen

[1]) Siehe Erkl. 1580 und 1581.
[2]) „ „ 1582.
[3]) „ „ 1583

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.



N. 22.50 (

1104. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.



JUN 13 1892



Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.

Inhalt:

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie,** des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues,** des **konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da **dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

von grösster Wichtigkeit ist. Während reines Wasser und weiches Wasser, sowie Regenwasser in Berührung mit Blei bei Luftzutritt letzteres gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Blei}}{2Pb} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Bleihydroxyd}}{2Pb(OH)_2}$$

in Bleihydroxyd überführen und von diesem eine für die Gesundheit auf alle Fälle schädliche Menge auflösen, vermag Wasser, welches wir in Folge seines Gehaltes an Salzen (Sulfaten und Karbonaten) als hart bezeichnen, eine derartige Wirkung nur in weit geringerem Masse auszuüben und keineswegs soviel Blei aufzulösen, dass eine Schädigung der Gesundheit durch den Genuss von solchem Wasser bedingt wird, wiewohl Gefahr nie völlig ausgeschlossen ist.

Erkl. 1584. Dass Salz- und Schwefelsäure auf metallisches Blei nur wenig wirken, ist darauf zurückzuführen, dass letzteres von genannten Säuren in Chlorid bezw. Sulfat verwandelt wird, diese in den Säuren schwer- oder unlöslichen Salze an der Oberfläche fest haften und das darunter liegende Metall schützen.

Erkl. 1585. Um die Abscheidung des Bleies aus seinen Salzlösungen mittelst Eisen oder Zink zu erläutern, braucht man nur in eine Lösung z. B. von salpetersaurem Blei eine Zinkstange hineinzustellen. Letztere bedeckt sich alsdann mit kristallinisch-blättrigem Blei. Noch besser gelingt der Versuch, wenn man eine Lösung von essigsaurem Blei anwendet und in diese einen aus Zinkblech geschnittenen vielfach verästelten Streifen hängt. In diesem Falle überzieht sich der Streifen mit grossen Kristallblättern von Blei, so dass schliesslich das Gebilde einem Baume mit Laub ähnlich sieht (sogenannter Bleibaum).

Erkl. 1586. Für die Schrotfabrikation ververwendet man ein mit $^1/_2$ % Arsen legiertes Blei, giesst dieses in flache, am Boden gleichmässig durchlöcherte Blechgefässe und lässt das in Tropfen durch die Sieböffnungen fliessende Blei meist in einem etwa 60 m. hohen Turme herab- und unten in Behälter mit Wasser einfallen. Das erhaltene Produkt wird dann nach dem Ablassen des Wassers zunächst sortiert, was in einfacher Weise dadurch geschieht, dass man dasselbe über ein schräg gelegtes Brett laufen lässt, wobei die gleichmässig runden Körner geradeaus laufen, während die fehlerhaften (eckigen und eiförmigen) seitwärts abfallen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Prozesses erhält man schliesslich sehr gleichmässiges Schrot, welches dann noch geglättet und polirt wird, indem dasselbe mit Graphit in um ihre Axe rotierende Cylinder gebracht wird.

Erkl. 1587. Bleirohre werden fabriziert, indem man geschmolzenes Metall kurz vor dem Erstarren durch ringförmige Oeffnungen presst.

Kohlendioxyds und der Sulfate auf der metallischen Oberfläche sich eine Schicht von unlöslichem kohlensaurem Blei bezw. schwefelsaurem Blei bildet, welche die Berührung des Wassers mit dem Metall aufhebt. Gegen Säuren zeigt es folgendes Verhalten: Auf compakte Massen wirken Schwefelsäure und Salzsäure fast gar nicht ein [1]), leichter auf das pulverförmige Metall, indem Bleisulfat bezw. Bleichlorid entstehen, welche in Wasser unlösiich bezw. schwerlöslich sind. Von Salpetersäure, selbst verdünnter, wird das Blei gelöst, indem es in (leicht lösliches) Bleinitrat = $Pb(NO_3)_2$, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Blei}}{3Pb} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaure Blei}}{3Pb(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2NO}$$

übergeht.

Aus den Lösungen der Bleisalze wird das Blei durch Eisen und Zink in kristallinischer Form abgeschieden [2]).

Das metallische Blei findet eine äusserst vielseitige Anwendung; so dient es unter anderem:

a). als Blech zur Herstellung von Bedachungen sowie bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure zur Auskleidung der sogen. Bleikammern,

b). zum Giessen von Kugeln und Schrot [3]),

c). zur Herstellung der Bleiröhren [4]) für Gas- und Wasserleitungen,

d). zum Befestigen eiserner Gegenstände im Mauerwerke,

e). mit Antimon legiert zur Bereitung des sogen. Letternmetalls [5]) und als Legierung mit Zinn für die Herstellung des sogen. Schnelllotes.

---

[1]) Siehe Erkl. 1584.
[2]) „ „ 1585.
[3]) „ „ 1586.
[4]) „ „ 1587.
[5]) „ „ 1588.

Erkl. 1588. Eine in der Hauptsache aus 4—5 Teilen Blei und 1 Teil Antimon bestehende Legierung bildet das Material für die typographischen Lettern und kommt als Hartblei oder Letternmetall in den Handel. Dasselbe besitzt eine bedeutende Härte. Legierungen, welche gleiche Teile Blei und Zinn enthalten, finden als sog. Schnellloth zum Löthen Verwendung; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 186°.

122). Ueber die Verbindungen des Bleies.

Frage 304. Was ist im allgemeinen über die Bleiverbindungen zu bemerken?

Erkl. 1589. Mit dem Sauerstoff bildet das Blei fünf Oxyde:

1) Bleisuboxyd $= Pb_2O$
2) Bleioxyd $= PbO$
3) Bleisesquioxyd $= Pb_2O_3$
4) Bleisuperoxyd $= PbO_2$
5) Mennige $= Pb_3O_4$

Antwort. Die anorganischen Verbindungen des Bleies enthalten, wenn man von den Oxyden [1]) absieht, durchweg das Blei als zweiwertiges Element, entsprechen der allgemeinen Formel $= Pbm_2$ und werden als Bleioxydverbindungen bezeichnet.

[1]) Siehe die Erkl. 1589—1593.

Frage 305. Welche Bleiverbindungen besitzen Wichtigkeit, was ist über deren Herstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

Erkl. 1590. Das Bleisuboxyd $= Pb_2O$, welches in reiner Form beim Glühen von oxalsaurem Blei an der Luft entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Oxalsaures Blei}}{2PbC_2O_4} = \underset{\text{Bleisuboxyd}}{Pb_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoffmonoxyd}}{CO}$$

erhalten wird und neben Blei und Bleioxyd einen Bestandteil der beim Erhitzen von metallischem Blei an der Luft entstehenden Bleiasche bildet, stellt ein schwarzes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Luftabschluss in metallisches Blei und Bleioxyd:

$$\underset{\text{Bleisuboxyd}}{Pb_2O} = \underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO}$$

beim Erhitzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Bleioxyd übergeht:

$$\underset{\text{Bleisuboxyd}}{2Pb_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{4PbO}$$

Von verdünnten Säuren z. B. Salpetersäure wird es zunächst unter Abscheidung von metallischem Blei in das entsprechende Oxydsalz ver[illegible] wie es der folgenden Gleichung ent[illegible]

$$\underset{\text{Bleisuboxyd}}{Pb_2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Blei[illegible]}}{Pb(NO_3)_2} +$$

Antwort. Wichtigkeit besitzen hauptsächlich:

a). Bleioxyd . . . $= PbO$,
b). Bleihydroxyd . . $= Pb(OH)_2$,
c). Salpetersaures Blei $= Pb(NO_3)_2$,
d). Kohlensaures Blei $= PbCO_3$,
e). Chlorblei . . . $= PbCl_2$,
f). Schwefelsaures Blei $= PbSO_4$.

1). Das **Bleioxyd** $= PbO$ entsteht [1]) beim Glühen von Blei an der Luft und wird hierbei entweder als gelbes feines Pulver (sog. Massicot) gewonnen, sobald die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkte des Oxyds gesteigert wird, oder, falls die Temperatur die angegebene Höhe erreicht, als gelbrote kristallinische Masse, die sich zu einem rotgelben Pulver verreiben lässt (Bleiglätte oder Lithargyrum, zuweilen auch Silberglätte genannt). Auch durch Erhitzen von Bleihydroxyd, kohlensaurem und salpetersaurem Blei lässt es sich erhalten. Aus den letzteren drei Verbindungen entsteht es im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Bleihydroxyd}}{Pb(OH)_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe Erkl. 1593.

Erkl. 1590a. Das Bleisesquioxyd = Pb_2O_3 ist auf folgendem Wege erhalten worden: Man setzt zu einer Lösung von essigsaurem Blei = $Pb(C_2H_3O_2)_2$ solange Natronlauge, bis das gemäss der Gleichung:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaC_2H_3O_2$$

Essigsaures Blei — Natriumhydroxyd — Bleihydroxyd — Essigsaures Natrium

entstandene Bleihydroxyd sich wieder aufgelöst hat. Letzteres befindet sich alsdann als sog. Natriumplumbat = $Pb(ONa)_2$ in der Lösung. Fügt man alsdann vorsichtig eine Auflösung von Natriumhypochlorit hinzu, so scheidet sich unter Gelbfärbung das Sesquioxyd aus, dessen Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$2Pb(ONa)_2 + NaOCl + 2H_2O = Pb_2O_3 + NaCl + 4NaOH$$

Natriumplumbat — Natriumhypochlorit — Wasser — Bleisesquioxyd — Chlornatrium — Natriumhydroxyd

Dasselbe stellt ein rötlichgelbes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Bleioxyd übergeht. Von starken Mineralsäuren wird es in Oxyd und Superoxyd (PbO_2) zerlegt, welche ihrerseits von der betreffenden Säure weiter umgesetzt werden.

Erkl. 1591. Das Bleisuperoxyd = PbO_2, welches sich in der Natur als Schwerbleierz findet, wird am einfachsten durch Auflösen von Bleichlorid in heisser Chlorcalciumlösung und Vermischen der so entstandenen Lösung mit Chlorkalklösung gewonnen. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$2PbCl_2 + 2Ca(ClO)Cl + 2H_2O = 2PbO_2 + 2CaCl_2 + 4HCl$$

Bleichlorid — Chlorkalk — Wasser — Bleisuperoxyd — Chlorcalcium — Chlorwasserstoff

Auch beim Behandeln von Mennige Pb_3O_4 mit wenig verdünnter Salpetersäure entsteht Bleisuperoxyd neben löslichem Bleinitrat:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Mennige — Salpetersäure — Bleisuperoxyd — Salpetersaures Blei — Wasser

Das Bleisuperoxyd stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches sich beim Glühen unter Verlust der Hälfte seines Sauerstoffs in Bleioxyd (PbO) verwandelt. An leicht oxidierbare Substanzen giebt es Sauerstoff schon bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur ab, worauf seine Anwendung als Oxydationsmittel beruht. Mit Schwefeldioxyd vereinigt es sich unter Erhitzen zu schwefelsaurem Blei entsprechend der Gleichung:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

Bleisuperoxyd — Schwefeldioxyd — Schwefelsaures Blei

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

Kohlensaures Blei — Bleioxyd — Kohlendioxyd

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Salpetersaures Blei — Bleioxyd — Stickstofftetroxyd — Sauerstoff

Das Bleioxyd, welches auch kristallisiert und zwar in rhombischen Formen erhalten ist, verwandelt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasser in basisch-kohlensaures Salz. In Wasser ist es wenig (etwa in 7000 Teil.) löslich. Von Säuren wird es leicht unter Bildung der betreffenden Salze zersetzt, von Schwefelsäure wird es in unlösliches Sulfat ($PbSO_4$) verwandelt. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem gelben Glas (sog. Bleiglas). Durch Einwirkung von Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxyd wird es zu Metall reduziert.

2) Das **Bleihydroxyd** oder Bleioxydhydrat = $Pb(OH)_2$ wird vermittelst Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze z. B. aus einer solchen von salpetersaurem Bleioxyd durch Zusatz von Natronlauge entsprechend der folgenden Gleichung abgeschieden:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Salpetersaures Bleioxyd — Natronlauge — Bleihydroxyd — Salpetersaures Natrium

Dasselbe [1]) fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver. In Wasser ist es etwas löslich, so dass es letzterem alkalische Reaction erteilt. In überschüssiger Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht unter Bildung von Kalium- oder Natriumbleioxyd gemäss der Gleichung:

$$Pb(OH)_2 + 2KOH = Pb(OK)_2 + 2H_2O$$

Bleihydroxyd — Kaliumhydroxyd (Kalilauge) — Kaliumbleioxyd — Wasser

---

[1]) Siehe Erkl. 1594.

Es wird von kalter Salpetersäure kaum angegriffen, von Salzsäure aber unter Bildung von Bleitetrachlorid = $PbCl_4$ gelöst:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$

Bleisuperoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Bleitetrachlorid, Wasser

Das entstandene Tetrachlorid zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen unter Abgabe von Chlor in Bleichlorid entsprechend der Gleichung:

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$$

Bleitetrachlorid, Bleichlorid, Chlor

Wird das Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure erwärmt, so geht es im Sinne der Gleichung:

$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Bleisuperoxyd, Schwefelsäure, Schwefelsaures Bleioxyd, Wasser, Sauerstoff

unter Sauerstoffabgabe in Bleisulfat über. In konzentrierter Kali- oder Natronlauge löst es sich beim Erwärmen vollständig auf, indem gemäss der Gleichung:

$$PbO_2 + 2KOH = K_2PbO_3 + H_2O$$

Bleisuperoxyd, Kaliumhydroxyd (Kalilauge), Bleisaures Kalium, Wasser

bleisaures Kalium entsteht, welches beim Verdampfen der so erhaltenen Auflösung im Exsiccator als dreifach gewässertes Salz zurückbleibt.

Das Bleisuperoxyd wird technisch in grosser Menge fabriziert, da es zusammen mit Bleinitrat für die Zündmasse der Reibezündhölzer verwandt wird. Ein solches Gemenge erhält man, wie oben angegeben, durch Behandeln von Mennige mit wenig Salpetersäure und vorsichtiges Eindampfen, bis die unzersetzt gebliebene Säure verjagt ist.

Erkl. 1592. Die sog. Mennige = Pb_3O_4 wird wegen ihrer vielseitigen Verwendung technisch dargestellt. Zu diesem Zwecke wird möglichst reines Blei in Flammenöfen erhitzt, das hierbei entstehende Bleioxyd fein gemahlen und dieses von neuem vorsichtig bei 300—450° erhitzt, ohne dass ein Schmelzen der Masse stattfindet. Die aus dem Bleioxyd gemäss der Gleichung:

$$6PbO + O_2 = 2Pb_3O_4$$

Bleioxyd, Sauerstoff, Mennige

erhaltene Mennige bildet ein lebhaft rotes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler, nimmt jedoch beim Erkalten die frühere Farbe wieder an. Von Säuren, z. B. Salpetersäure wird es zerlegt, indem unlösliches Bleisuperoxyd = PbO_2 sich abscheidet, während das gleichfalls entstehende Bleioxyd (PbO) als Bleinitrat in Lösung geht. In reinen Säuren ist demnach Mennige nur zum Teil löslich; sie wird von ersteren aber vollständig gelöst, wenn man

An der Luft absorbiert es, ähnlich dem Bleioxyd, allmählich Kohlendioxyd und verwandelt sich in kohlensaures Blei. Beim Erhitzen zersetzt es sich (gegen 130°) in Bleioxyd unter Abspaltung von Wasser:

$$Pb(OH)_2 = PbO + H_2O$$

Bleihydroxyd, Bleioxyd, Wasser

3). Das **salpetersaure Bleioxyd**[1]) oder Bleinitrat = $Pb(NO_3)_2$ entsteht beim Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure entsprechend den Gleichungen:

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Blei, Salpetersäure, Salpetersaures Blei, Wasser, Stickstoffmonoxyd

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

Bleioxyd, Salpetersäure, Salpetersaures Blei, Wasser

Beim Eindampfen so erhaltener Lösungen scheidet es sich in regulären wasserfreien Octaedern[2]) aus. In Wasser ist es leicht löslich[3]), weniger leicht dagegen bei Anwesenheit freier Salpetersäure. Bei Rotglut schmilzt es zunächst, zersetzt sich dann unter Abgabe von Sauerstoff und Stickstofftetroxyd in Bleioxyd gemäss der Gleichung:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Salpetersaures Bleioxyd, Bleioxyd, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff

Ausser dem neutralen salpetersauren Bleioxyd existieren noch verschiedene basisch-salpetersaure Salze des Bleies wie:

a). halbgesättigt-salpetersaures Blei . . . = $Pb(OH)NO_3$,

b). drittelgesättigt-salpetersaures Blei . . . = $3PbO + N_2O_5$.

---

[1]) Siehe Erkl. 1595.
[2]) „ „ 1596.
[3]) „ „ 1597.

eine organische Verbindung z. B. Oxalsäure hinzusetzt, da diese sich auf Kosten des Sauerstoffs der Mennige oxydiert und das so entstandene Bleioxyd von der Säure z. B. Salpetersäure in lösliches Bleinitrat übergeführt wird.

Die Mennige findet Anwendung als Malerfarbe, zur Darstellung des Bleiglases, gewisser Glasuren und hauptsächlich zu Anstrichfarben für Eisenteile, um dieslben vor dem Rosten zu schützen etc.

Erkl. 1593 Das Bleioxyd $= PbO$ hat in allerneuster Zeit Verwendung zur kontinuierlichen Erzeugung von Sauerstoffgas gefunden. Zu diesem Zwecke wird ein Gemisch von ersterem mit kohlensaurem Kalk an der Luft geglüht. Letztere giebt Sauerstoff an das Bleioxyd und, indem aus dem Calciumkarbonat Kohlendioxyd entweicht, entsteht sog. bleisaures Calcium gemäss der Gleichung:

$$2PbO + 2CaCO_3 + O_2 = 2PbO_3Ca + 2CO_2$$

Blei-oxyd; Kohlensaures Calcium; Sauerstoff aus Luft; Bleisaures Calcium; Kohlendioxyd

Hierauf wird die Masse etwas erkalten gelassen und nun Kohlendioxyd darüber geleitet. Im Sinne der Gleichung:

$$2PbO_3Ca + 2CO_2 = 2PbO + 2CaCO_3 + O_2$$

Bleisaures Calcium; Kohlendioxyd; Bleioxyd; Kohlensaures Calcium; Sauerstoff

entsteht unter Abgabe des vorher aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs ein Gemenge von Bleioxyd und kohlensaurem Kalk, welches von neuem entsprechend der ersteren Gleichung verwandt wird.

Erkl. 1594. Die Löslichkeit des Bleihydroxyds $= Pb(OH)_2$ in Wasser ist von Bedeutung, da Wasser, welches Bleiröhren z. B. die gewöhnlichen Leitungsröhren passiert, dieses aufnimmt, weil das metallische Blei von „reinem Wasser" in Gegenwart von Luft oberflächlich zu Hydroxyd oxidiert wird und durch dieses das Wasser gesundheitschädlich werden kann. Es ist indessen zu beachten, dass Wasser, welches Kohlensäure oder Mineralsalze (Karbonate bezw. Sulfate) gelöst enthält, kein Bleihydroxyd aus dem Blei des Röhrenmaterials aufnimmt, da in diesem Falle durch weitere Umsetzung des Hydroxyds unlösliches kohlensaures bezw. schwefelsaures Blei gebildet wird. Gefahr tritt erst dann wieder ein, wenn das Wasser sehr viel Kohlendioxyd enthält, da von letzterem auch das kohlensaure Blei gelöst wird.

Erkl. 1595. Für die in Wasser löslichen Bleisalze z. B. das Bleinitrat sind folgende Reaktionen charakteristisch:

1). Zink fällt grau gefärbtes metallisches Blei in kristallinischer Form:

$$Pb(NO_3)_2 + Zn = Pb + Zn(NO_3)_2$$

Salpetersaures Blei; Zink; Blei; Salpetersaures Zink

c). sechstelgesättigt-salpetersaures Blei . . . $= 6PbO + N_2O_5$.

Dieselben scheiden sich aus den Lösungen von Bleinitrat auf Zusatz von Salmiakgeist aus.

4). Das **kohlensaure Bleioxyd** oder Bleikarbonat $= PbCO_3$, welches auch natürlich vorkommt[1]), scheidet sich in Form kleiner Kristalle auf Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Ammon zu einer Bleinitratlösung aus. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = PbCO_3 + 2NH_4NO_3$$

Salpetersaures Blei; Kohlensaures Ammonium; Kohlensaures Bleioxyd; Salpetersaures Ammonium

Beim Vermischen wässriger Bleilösungen mit Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Natrium entstehen basisch-kohlensaure Salze wechselnder Zusammensetzung.

Das neutrale Bleikarbonat ($PbCO_3$) ist in reinem Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser, indem es in (lösliches) saures kohlensaures Blei verwandelt wird.

Wichtiger als das neutrale Bleikarbonat sind die basisch-kohlensauren Salze des Bleies, da dieselben wegen ihrer Verwendung als weisse Deckfarbe (sog. Bleiweiss) technisch dargestellt werden. Das technische Bleiweiss, welches meistens die folgende Zusammensetzung besitzt:

$$[2PbCO_3 + Pb(OH)_2] = Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$$

und früher fast ausschliesslich nach der holländischen Methode[2]) dargestellt wurde, wird jetzt auf rationellere Weisse durch Auflösen von Bleioxyd (Bleiglätte) in Essigsäure und durch Einleiten von Kohlendioxyd in die so entstandene Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd fabriziert[3]).

---

[1]) Siehe Erkl. 1598.
[2]) „ „ 1599 und 1600.
[3]) „ „ 1601.

2). **Natron-** bezw. **Kalilauge** scheiden weisses im Ueberschusse des Fällungsmittels als Natrium- bezw. Kaliumplumbat lösliches Bleihydroxyd aus:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KNO_3$$

Salpetersaures Blei, Kaliumhydroxyd, Bleihydroxyd, Salpetersaures Kalium

$$Pb(OH)_2 + 2KOH = Pb(OK)_2 + 2H_2O$$

Bleihydroxyd, Kaliumhydroxyd, Kaliumplumbat, Wasser

Salmiakgeist fällt weisses basisches Salz.

3). **Salzsäure** scheidet weisses in vielem heissem Wasser leicht lösliches Bleichlorid aus:

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Blei, Salzsäure, Bleichlorid, Salpetersäure

d). Auf Zusatz von **Schwefelsäure** entsteht weisses unlösliches Bleisulfat:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Blei, Schwefelsäure, Schwefelsaures Blei, Salpetersäure

5). **Kaliumbichromat** $= K_2Cr_2O_7$ bedingt Abscheidung von gelbem Bleichromat, welches in Natronlauge löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist:

$$2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O =$$

Salpetersaures Blei, Kaliumbichromat, Wasser

$$2PbCrO_4 + 2KNO_3 + 2HNO_3$$

Bleichromat, Salpetersaures Kalium, Salpetersäure

6) **Schwefelwasserstoff** erzeugt schwarzes Bleisulfid:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

Salpetersaures Blei, Schwefelwasserstoff, Bleisulfid, Salpetersäure

Erkl. 1596. Das salpetersaure Blei $= Pb(NO_3)_2$ ist isomorph mit dem salpetersauren Baryum $= Ba(NO_3)_2$[1].

Erkl. 1597. 100 Teile Wasser lösen bei 0° etwa 38 Teile, bei 10° ca. 48 Teile und bei 100° etwa 140 Teile des salpetersauren Bleies.

Erkl. 1598. Ueber das Vorkommen des kohlensauren Bleies in der Natur vergleiche Erkl. 1574b.

Erkl. 1599. Bei der sog. **holländischen** Methode zur technischen Gewinnung von Bleiweiss werden irdene Töpfe am Boden mit etwas noch gährungsfähigem Essig gefüllt und dann aufgerollte Bleiplatten hineingestellt, ohne dass letztere mit dem Essig in Berührung kommen. Man bedeckt die Tiegel mit einem Deckel und stellt sie reihenweise in sog. Beete von Pferdemist. Letzterer beginnt allmählig zu gähren und erzeugt eine Temperaturerhöhung, so dass der in den irdenen Töpfen befindliche Essig

[1]) Siehe Antw. auf Frage 181 unter 2.

Dasselbe stellt ein schneeweisses Pulver dar und dient zur Bereitung von weisser Oelfarbe. Wegen seiner Giftigkeit und seiner unangenehmen Eigenschaft, an schwefelwasserstoffhaltiger Luft infolge der Bildung von Schwefelblei (PbS) schwarz zu werden [1]), ist es jedoch mehr und mehr durch das Zinkweiss (ZnO) und Permanentweiss ($BaSO_4$) in der Malerei verdrängt.

5). Das **Chlorblei** oder **Bleichlorid** $= PbCl_2$ ist unter anderem durch Behandlung von Bleioxyd oder kohlensaurem Bleioxyd mit Salzsäure zu erhalten:

$$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$$

Bleioxyd, Chlorwasserstoffsäure, Bleichlorid, Wasser

$$PbCO_3 + 2HCl = PbCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Kohlensaures Bleioxyd, Chlorwasserstoffsäure, Bleichlorid, Kohlendioxyd, Wasser

Auch auf Zusatz von Salzsäure oder der Lösung eines Chlorids (z. B. Kochsalz) zu einer Bleisalzlösung (z. B. Bleinitrat) scheidet sich das entsprechend den Gleichungen:

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Bleioxyd, Chlorwasserstoffsäure, Bleichlorid, Salpetersäure

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2 + 2NaNO_3$$

Salpetersaures Bleioxyd, Chlornatrium, Bleichlorid, Salpetersaures Natrium

entstandene Chlorblei infolge seiner Schwerlöslichkeit besonders in kaltem Wasser aus.

Dasselbe kristallisiert aus seiner heissen wässrigen Auflösung in rhombischen langen Kristallnadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer [2]), in heissem leichter löslich und in absolutem Weingeist ganz unlöslich sind. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer hornartigen Masse.

[1]) Siehe Erkl. 1602.
[2]) „ „ 1603.

verdampft und die Bleiplatten allmählig in basisch-essigsaures Bleioxyd verwandelt. Da nun in Folge von Gährung aus dem angewandten Dünger gleichzeitig Kohlendioxyd entsteht, so verwandelt dieses das gebildete basisch-essigsaure Blei in basisch-kohlensaures Blei d. i. Bleiweiss.

Erkl. 1600. Ein diesem Verfahren nachgebildetes und hauptsächlich in Deutschland angewandtes besteht darin, dass man in grossen Kammern auf besonderen Gestellen Bleiplatten aufhängt, in die Kammern Essigdämpfe und darauf Kohlendioxyd leitet. Letzteres verwandelt auch hier das zuerst entstandene basisch-essigsaure Blei in Bleiweiss.

Erkl. 1601. Die Fabrikation des Bleiweisses in Frankreich erfolgt weit praktischer, indem man Bleiglätte (PbO) durch Behandlung mit Essigsäure in eine Lösung von basisch-essigsaurem Blei verwandelt und diese mit Kohlendioxydgas sättigt, wodurch das entstandene Bleiweiss direkt abgeschieden wird.

Erkl. 1602. Ueber die Verwendung des Wasserstoffhyperoxyds zum Wiederauffrischen schwarzgewordener, mit bleiweisshaltiger Farbe hergestellter Oelgemälde vgl. Bd. I. Erkl. 488.

Erkl. 1603. 1 Teil Chlorblei bedarf zu seiner Auflösung 135 Teile kaltes Wasser; bei Gegenwart von Salzsäure ist die Löslichkeit noch geringer.

Erkl. 1604. Es sind verschiedene sog. basisische Bleichloride oder Bleioxychloride bekannt, welche durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd erhalten werden. Einige derselben finden als Malerfarbe Verwendung. Dahin gehören das Turner'sche Gelb = $(3PbO + PbCl_2)$, das Casseler Gelb = $7PbO + PbCl_2$ u. a. Letzteres wurde namentlich, bevor das Chromgelb bekannt war, vielfach benutzt.

Erkl. 1605. Das Bleibromid = $PbBr_2$ ist dem Chloride im allgemeinen ähnlich. Das Jodid = PbJ_2 und Fluorid = $PbFl_2$ sind ebenfalls bekannt und entsprechen dem Chlorblei. Zu erwähnen ist die leichte Löslichkeit des Jodbleis in Jodwasserstoffsäure und Jodkalium. Die genannte Säure löst das Jodid als sogenanntes Wasserstoffbleijodid = PbH_2J_4 oder $PbJ_2 + 2HJ$. Mit Kaliumjodid vermag es verschiedene Doppeljodide zu bilden, von welchen:

$$PbJ_2 + KJ$$
$$PbJ_2 + 2KJ$$
$$PbJ_2 + 4KJ$$
$$PbJ_2 + 5KJ$$

näher untersucht worden sind.

Erkl. 1606. Die sauerstoffhaltigen halogenwasserstoffsauren Bleisalze sind gleichfalls dargestellt, besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

dem sog. Hornblei. Mit Ammoniakgas vereinigt es sich zu der Verbindung: $2PbCl_2 + 3NH_3$. Wird es mit Salzsäure übergossen und in die so erhaltene Flüssigkeit Chlorgas eingeleitet, so löst sich allmälig das Chlorblei unter Rotfärbung und Umwandlung in Bleitetrachlorid = $PbCl_4$, welches äusserst leicht zerzetzlich ist und auf Zusatz von Wasser in Bleisuperoxyd übergeht [1]).

6). Das **schwefelsaure Bleioxyd** oder Bleisulfat = $PbSO_4$, welches sich auch natürlich findet [2]), wird künstlich dargestellt:

a). durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd über Bleisuperoxyd gemäss der Gleichung:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

Bleisuperoxyd — Schwefeldioxyd — Schwefelsaures Bleioxyd

b). am einfachsten auf Zusatz von Schwefelsäure zu den wässrigen Auflösungen der Bleisalze z. B. zu einer solchen von salpetersaurem Blei im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$

Schwefelsaures Bleioxyd — Salpetersäure

Dasselbe bildet ein amorphes oder kristallinisches weisses Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist [3]), von Kalioder Natronlauge sowie von Ammonsalzlösungen leicht aufgelöst wird. In heisser konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung eines (löslichen) sauren Salzes, welches entsprechend der Gleichung:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = PbH_2(SO_4)_2$$

Schwefelsaures Bleioxyd — Schwefelsäure — Saures schwefelsaures Bleioxyd

entsteht und auf vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser sich in glänzenden Kristallen abscheidet, die von vielem Wasser in

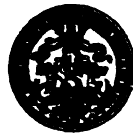
[1]) Siehe die Erkl. 1604, 1605 und 1606.
[2]) „ Erkl. 1607.
[3]) „ „ 1608.

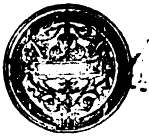


V. 2230 (

1104. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.

JUN 18 1892





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Zinn. Wie letzteres Element besitzt es auch die Eigenschaft beim Biegen einen scharfen knisternden Ton von sich zu geben (sog. Geschrei). In völlig reinem Zustande erreicht sein Glanz den des reinen Quecksilbers.

Erkl. 1621. Das Thallium wird am praktischsten in verschlossenen Flaschen unter Wasser aufbewahrt. Es ist nämlich zu beachten, dass es bei Luftzutritt vom Wasser allmählich gelöst wird, indem es in Thallohydroxyd und Thallokarbonat verwandelt wird, welche beide in Wasser löslich sind. Diese Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:

$4\,Tl$	+	O_2	+	$2H_2O$	=	$4\,TlOH$
Thallium		Sauerstoff (aus Luft)		Wasser		Thallohydrat
$4\,Tl$	+	O_2	+	$2\,CO_2$	=	$2\,Tl_2CO_3$
Thallium		Sauerstoff (aus Luft)		Kohlendioxyd		Thallokarbonat

lösliche Hydroxyde ausgefällt. Beim Eindampfen der abermals filtrierten Lösung kristallisiert reines Thallosulfat = Tl_2SO_4 aus, welches schliesslich in wässriger Lösung durch Einwerfen von Zinkabfällen zersetzt wird, wobei metallisches Thallium erhalten wird [1]).

Das metallische Thallium [2]) besitzt weisse Farbe [3]), Härte des Natriums und das spezifische Gewicht 11,8. Gegen 290° schmilzt es und in starker Rotglut verdampft es. An feuchter Luft erleidet es rasch Oxidation unter Bildung von Thallohydrat, bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasser von demselben nicht zersetzt [4]). Von Salzsäure wird es schwer, von Schwefel- und Salpetersäure leicht gelöst. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit grüner Flamme.

[1]) Siehe Erkl. 1618.
[2]) „ „ 1619.
[3]) „ „ 1620.
[4]) „ „ 1621.

123). Ueber die Verbindungen des Thalliums.

Frage 307. Was ist über die Verbindungen des Thalliums zu bemerken?

Antwort. Das Thallium [1]) vermag zwei Reihen von Verbindungen [2]) zu bilden:

a). **Thallo-** oder Thalliumoxydulverbindungen, in denen das Thallium einwertig auftritt,

b). **Thalli-** oder Thalliumoxydverbindungen, welche sich vom dreiwertigen Thallium ableiten.

Von einiger Wichtigkeit sind die folgenden Verbindungen:

1). Thalloverbindungen:
a). Thalliumoxydul = Tl_2O,
b). Thallokarbonat = Tl_2CO_3,
c). Thalliumchlorür = $TlCl$,
d). Thallosulfat . = Tl_2SO_4,

2). Thalliverbindungen:
e). Thallioxyd . . = Tl_2O_3,
f). Thallinitrat . . = $Tl_2(NO_3)_6$,
g). Thallichlorid . = Tl_2Cl_6,
h). Thallisulfat . = $Tl_2(SO_4)_3$.

[1]) Siehe Erkl. 1622.
[2]) „ Erkl. 1623.

Erkl. 1622. Das Thallium gehört zu denjenigen Elementen, welche eine wechselnde Wertigkeit besitzen, wie es sich in den Verbindungen ausspricht. Während es in den Oxyd-, den sog. Thalliverbindungen, dreiwertig auftritt, leiten sich die Oxydul-, die sog. Thalloverbindungen, von dem einwertigen Element Thallium ab. Dieses Element nimmt eine besondere Stellung auch deshalb ein, weil dasselbe in den beiden Verbindungsstufen ein wechselndes chemisches Verhalten zeigt, insofern es den Charakter der Alkalimetalle und denjenigen des Bleies trägt.

Wegen der Löslichkeit des Thallohydrats = $TlOH$ und des Thallokarbonats = Tl_2CO_3 in Wasser sowie der in beiden Fällen auftretenden alkalischen Reaktion nähert es sich den Alkalimetallen, deren Hydroxyde und Karbonate (Lithiumkarbonat ausgenommen) gleichfalls in Wasser löslich sind und eine alkalische Reaktion des letzteren bedingen. Viele Salze des Thalliums sind ferner mit solchen des Kaliums isomorph und beide Elemente bilden analoge Doppelsalze. In der Unlöslichkeit des Thallochlorids oder

Thalliumchlorürs (TlCl) entspricht es dagegen dem Blei, dessen Chlorid gleichfalls unlöslich ist[1]).

Erkl. 1623. Alle Thalliumverbindungen sind äusserst giftig und an der grünen Farbe leicht zu erkennen, welche sie beim Verbrennen der Bunsen'schen Flamme erteilen.

Erkl. 1624. Das Thallohydrat = TlOH lässt sich auch durch Zersetzung des Thallosulfats mit Barymhydroxyd erhalten, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,TlOH + BaSO_4$$

Schwefelsaures Thalliumoxydul, Baryumhydroxyd (Aetzbaryt), Thallohydrat, Schwefelsaures Baryum

Durch Eindampfen der vom unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrierten Lösung lässt es sich leicht isolieren. Dass sich Thallohydrat aus Thalliummetall durch direkte Oxydation bei Anwesenheit von Wasser bildet, ist bereits in Erkl. 1621 erwähnt.

Erkl. 1625. Da metallisches Thallium an feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme und gleichzeitiger Mitwirkung des Wassers in Oxydulhydrat = TlOH übergeht und dieses weiter von dem Kohlendioxyd der Luft entsprechend der Gleichung:

$$2\,TlOH + CO_2 = Tl_2CO_3 + H_2O$$

Thallohydrat, Kohlendioxyd, Thallokarbonat, Wasser

in Thallokarbonat verwandelt wird, so ist es verständlich, weshalb auch beim Liegenlassen von metallischem Thallium an feuchter Luft kohlensaures Oxydulsalz entsteht.

Erkl. 1626. Thallokarbonat = Tl_2CO_3 wird bei gewöhnlicher Temperatur von etwa 20 Teilen Wasser gelöst.

Erkl. 1627. Versetzt man z. B. eine Thallosulfatlösung mit Salzsäure, so scheidet sich direkt Thallochlorid aus. Die Bildung desselben erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$Tl_2SO_4 + 2\,HCl = 2\,TlCl + H_2SO_4$$

Thallosulfat, Salzsäure, Thalliumchlorür, Schwefelsäure

Erkl. 1628. 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,25 Teile, bei 100° selbst nur 1,4 Teile des Thalliumchlorürs.

Erkl. 1629. Beim Umkristallisieren aus heissem Wasser scheidet sich das Thallochlorid in würfelförmigen Kristallen aus.

[1]) Siehe Erkl. 1603.

1). Das **Thalliumoxydul** oder Thallooxyd = Tl_2O entsteht beim Erhitzen des Thallohydrates[1]) = TlOH unter Luftabschluss bei 100° entsprechend der Gleichung:

$$2\,Tl(OH) = Tl_2O + H_2O$$

Thallohydrat, Thallooxyd, Wasser

Dasselbe bildet ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser wieder zu Thallohydrat löst.

2). Das **Thallokarbonat** = Tl_2CO_3, welches aus dem Thalliumoxydul durch Absorption von Kohlendioxyd entsprechend der Gleichung:

$$Tl_2O + CO_2 = Tl_2CO_3$$

Thalliumoxydul, Kohlendioxyd, Thallokarbonat

sich bildet[2]), ist in Wasser[3]) löslich (etwa in 20 Teilen) und kristallisiert beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Nadeln. Dasselbe lässt sich unzersetzt schmelzen, verliert aber oberhalb der Schmelztemperatur alles Kohlendioxyd und besitzt alkalische Reaktion.

3). Das **Thalliumchlorür** oder Thallochlorid = TlCl scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure[4]) zu den Thalliumoxydulsalzlösungen als weisser käsiger, nach längerem Stehen feinkörniger Niederschlag aus.

In Wasser, besonders salzsäurehaltigem, ist dasselbe wenig[5]) löslich, in heissen Lösungen von Natriumsulfat, Natriumkarbonat sowie Natriumhydroxyd löst es sich dagegen leicht. Beim Erkalten seiner Lösungen in Soda fällt es in kristallisierter Form[6]) aus. Beim Erhitzen schmilzt es, ähnlich dem Chlorsilber, zu einer braunen Masse, welche nach dem Erkaltenlassen wieder weisse Farbe annimmt. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Goldchlorid liefert es charakteristische Doppelsalze[7]).

[1]) Siehe Erkl. 1624.
[2]) „ „ 1625.
[3]) „ „ 1626.
[4]) „ „ 1627.
[5]) „ „ 1628.
[6]) „ „ 1629.
[7]) Siehe die Erkl. 1630, 1631, 1632 u. 1633.

Erkl. 1630. Vermischt man wässrige Lösungen von Thallochlorid und Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $PtCl_4 + 2TlCl$ als gelber Niederschlag aus. Das entsprechende Quecksilberdoppelsalz besitzt die Formel: $HgCl_2 + TlCl$.

Erkl. 1631. Das Thalliumbromür $= TlBr$ scheidet sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure oder der Lösung eines löslichen Bromids zu Thallosalzlösungen gleichfalls als käsiger weisser Niederschlag aus. Dasselbe ist noch schwerer löslich als das Chlorür, welchem es im übrigen vollkommen gleicht.

Erkl. 1632. Das auf analoge Weise wie das Bromür zu erhaltende Thalliumjodür $= TlJ$ fällt als citronengelber Niederschlag aus, welcher in heisser Kalilauge gelöst beim Erkalten in roten, glänzenden nach einiger Zeit sich gelb färbenden Blättchen kristallisiert.

Erkl. 1633. Auch die Thalliumoxydulsalze der Chlor- und Ueberchlorsäure, der Brom- und Jodsäure sind dargestellt worden.

Erkl. 1634. Thalliumoxydulhydrat und Thallokarbonat lösen sich in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Thallosulfat entsprechend der Gleichungen:

$$2TlOH + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + 2H_2O$$

Thallium-oxydulhydrat, Schwefelsäure, Thallosulfat, Wasser

$$Tl_2CO_3 + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

Thallokarbonat, Schwefelsäure, Thallosulfat, Wasser, Kohlendioxyd

Erkl. 1635. 1 Teil schwefelsaures Thalliumoxydul löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 21 Teilen Wasser.

Erkl. 1636. Thallosulfat $= Tl_2SO_4$ ist isomorph mit Kaliumsulfat $= K_2SO_4$.

Erkl. 1637. Das Thalliummagnesiumsulfat besitzt z. B. die Zusammensetzung $Tl_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$. Dasselbe entsteht beim Vermischen wässriger Lösungen von Thallium- und Magnesiumsulfat und scheidet sich bei genügender Konzentration direkt aus.

Erkl. 1638. Löst man das neutrale Thallosulfat in heisser verdünnter Schwefelsäure und lässt die so gewonnene Lösung erkalten, so scheidet sich das saure Thallosulfat in kurzen Prismen von der Zusammensetzung: $TlHSO_4 + 3H_2O$ aus.

Erkl. 1639. Von dem Thallioxyd leiten sich die Thalliumoxydsalze ab, welche beim Auflösen des ersteren in verdünnten Säuren gewonnen werden. Dieselben sind nur wenig beständig und werden bereits von Wasser unter Abschei-

4). Das **schwefelsaure Thalliumoxydul** oder Thallosulfat $= Tl_2SO_4$, welches beim Auflösen des Metalls[1]) in heisser Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

$$Tl_2 + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + H_2$$

Thallium, Schwefelsäure, Thallosulfat, Wasserstoff

erhalten wird und auch beim Auflösen von Thalliumoxydulhydrat oder Thallokarbonat entsteht, kristallisiert in rhombischen, mit schwefelsaurem Kälium isomorphen Prismen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich[2]) sind. Beim Erhitzen unter Luftabschluss findet keinerlei Zersetzung statt, während bei Luftzutritt unter Entweichen von Schwefeldioxyd Thalliumoxyd gemäss der Gleichung:

$$2Tl_2SO_4 + O_2 = 2Tl_2O_3 + 2SO_2$$

Thallosulfat, Sauerstoff (aus Luft), Thalliumoxyd, Schwefeldioxyd

zurückbleibt. Mit den Sulfaten des Magnesiums, Zinks, Eisenoxyduls, Kupferoxyds u. s. w. liefert es monoklin kristallisierende, 6 Molekule Wasser enthaltende Doppelsalze, welche denjenigen des Kalium- und Ammoniumsulfats entsprechen[3]) und isomorph sind. Besonders charakteristisch sind die in regulären Oktaedern kristallisierenden Doppelsalze mit Ferrisulfat, Chromisulfat und Aluminiumsulfat, sog. Alaune, von denen der Aluminiumthalliumalaun die Formel $= Al_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4 + 24H_2O$ besitzt.

Neben dem neutralen Sulfat ist auch das saure Thallosulfat[4]) $= TlHSO_4$ bekannt.

5). Das **Thallioxyd**[5]) oder Thalliumoxyd $= Tl_2O_3$, welches beim langsamen Erhitzen von Thalliummetall oder Thalliumoxydul in einer Sauerstoffatmosphäre erhalten wird, bildet ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver, welches bei Rotglut unter Abgabe von Sauerstoff wieder in Oxydul übergeht:

---

[1]) Siehe Erkl. 1634.
[2]) „ „ 1635.
[3]) „ die Erkl. 1636 und 1637.
[4]) „ Erkl. 1638.
[5]) „ die Erkl. 1639 und 1640.

dung von Thalliumoxydhydrat zerlegt. Beim Erhitzen geben sie unter Entwicklung von Sauerstoff und Freiwerden von Säure in Thalliumoxydulsalz über.

Erkl. 1640. Das dem Thallioxyd entsprechende Thalliumoxydhydrat $= Tl_2(OH)_6$ lässt sich entweder durch Vermischen einer Thallichloridlösung mit Natronlauge gemäss der Gleichung:

$$Tl_2Cl_6 + 6NaOH = Tl_2(OH)_6 + 6NaCl$$

Thallichlorid, Natriumhydroxyd, Thalliumoxydhydrat, Chlornatrium

oder durch Oxydation von Thallohydrat $= TlOH$ mittelst unterchlorigsaurer Salze z. B. Chlorkalk darstellen. Im letzteren Falle entsteht es gemäss der Gleichung:

$$2TlOH + 2H_2O + 2CaCl(OCl) = Tl_2(OH)_6 + 2CaCl_2$$

Thallohydrat, Wasser, Chlorkalk, Thallihydrat, Chlorcalcium

Dasselbe scheidet sich als braunes, in Wasser unlösliches Pulver aus, welches von Säuren unter Bildung der entsprechenden Thalliumoxydsalze gelöst wird. Beim Trocknen an der Luft verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Molekulen Wasser entsprechend der Gleichung:

$$Tl_2(OH)_6 = Tl_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$$

Thallihexahydrat, Thallidihydrat, Wasser

in Thallidihydrat,[1] welches dem Aluminiumdihydrat entspricht. Schon bei 100° verliert es den Rest des Wassers unter Bildung von Thalliumoxyd:

$$Tl_2O_2(OH)_2 = Tl_2O_3 + H_2O$$

Thallidihydrat, Thalliumoxyd, Wasser

Erkl. 1641. Erhitzt man Thalliumchlorür in einer Chloratmosphäre, so bildet sich entsprechend der Gleichung:

$$4TlCl + 2Cl_2 = (2TlCl + TlCl_6)$$

Thalliumchlorür, Chlor, Thalliumchlorür-Thalliumchlorid

eine Doppelverbindung von Thalliumchlorür und Thalliumchlorid, die bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Chlor gemäss der Gleichung:

$$2(2TlCl + Tl_2Cl_6) = (6TlCl + Tl_2Cl_6) + 2Cl_2$$

Thalliumchlorür-Thalliumchlorid, Thalliumchlorür-Thalliumchlorid, Chlor

in die Verbindung: $6TlCl + Tl_2Cl_6$ übergeht.

Erkl. 1642. Das Thallichlorid liefert mit den Chloriden der Alkalimetalle charakteristische Doppelverbindungen, von denen z. B. das Thallikaliumchlorid die Zusammensetzung: $Tl_2Cl_6 + 6KCl + 4H_2O$, das Thalliammoniumchlorid die Formel: $Tl_2Cl_6 + 6NH_4Cl + 4H_2O$ besitzen.

[1]) Siehe Antw. auf Frage 235 unter 3.

$$Tl_2O_3 = Tl_2O + O_2$$

Thalliumoxyd, Thalliumoxydul, Sauerstoff

In heisser konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Freiwerden von Sauerstoff zu Thallosulfat entsprechend der Gleichung:

$$Tl_2O_3 + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + H_2O + O_2$$

Thalliumoxyd, Schwefelsäure, Thallosulfat, Wasser, Sauerstoff

Von konzentrierter Salzsäure wird es in der Kälte als Chlorid gelöst:

$$Tl_2O_3 + 6HCl = Tl_2Cl_6 + 3H_2O$$

Thalliumoxyd, Salzsäure, Thalliumchlorid, Wasser

während beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlor das entsprechende Chlorür entsteht.

6). Das **salpetersaure Thalliumoxyd** oder Thallinitrat $= Tl_2(NO_3)_6$ entsteht beim Auflösen von Thallihydroxyd $= Tl_2(OH)_6$ in Salpetersäure von 1.4 spezifischem Gewichte gemäss der Gleichung:

$$Tl_2(OH)_6 + 6HNO_3 = Tl_2(NO_3)_6 + 6H_2O$$

Thallihydroxyd, Salpetersäure, Thallinitrat, Wasser

und scheidet sich aus einer so gewonnenen Lösung in grossen zerfliesslichen wasserhaltigen Kristallen ab, welche schon bei 100° totale Zersetzung erleiden.

7). Das **Thallichlorid** oder Thalliumchlorid $= Tl_2Cl_6$ lässt sich am einfachsten durch Einwirkung von Chlor [1]) auf unter Wasser befindliches Thalliummetall erhalten und kristallisiert beim Verdunstenlassen seiner konzentrierten Lösungen in farblosen wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung: $Tl_2Cl_6 + 2H_2O$. Dieselben zerfliessen an feuchter Luft schnell und geben bei 100° Chlor ab unter Bildung von Thalliumchlorür [2]).

[1]) Siehe Erkl. 1641.
[2]) „ „ 1642.

8). Das **schwefelsaure Thalliumoxyd** oder Thallisulfat $= Tl_2(SO_4)_3$, welches beim Auflösen von Thalliumoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure entsteht und durch Eindampfen seiner so erhaltenen Lösungen als in Blättchen kristallisierendes wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung $Tl_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ gewonnen wird, ist äusserst zersetzlich, da es sich bereits beim Auflösen in kaltem Wasser zum grössten Teile in Thalliumoxydhydrat verwandelt. Beim Erhitzen zerfällt es entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Thallisulfat}}{Tl_2(SO_4)_3} = \underset{\text{Thallosulfat}}{Tl_2SO_4} + \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{2SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

unter Freiwerden von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff in Oxydulsulfat [1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1643 und 1644.

Erkl. 1643. Das Thallisulfat $= Tl_2(SO_4)_3$ vermag mit den Alkalisulfaten Doppelsalze zu bilden wie z. B. Thallikaliumsulfat $= Tl_2K_2(SO_4)_4$ oder $Tl_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$.

Erkl. 1644. Kieselsaures Thalliumoxydul bildet sich beim Kochen von amorphem Siliciumdioxyd mit Thalliumoxydulhydrat- oder Thallokarbonatlösung. Thalliumsilikate lassen sich ferner durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxyd mit Thalliumoxydul gewinnen. Dieselben besitzen die Eigenschaft als Bestandteil des Glases, letzterem eine sehr grosse Härte zu erteilen. Durch Zufügen von Thalliumoxydulkarbonat zu der Flintglasmischung lässt sich ein Thalliumflintglas bereiten, welches das gewöhnliche Flintglas an Härte, Schwere und durch grösseres Brechungsvermögen noch bei weitem übertrifft.

XIV. Ueber das Zinn.

Symbol = Sn. Atomgewicht = 118. Vierwertig.

Frage 308. Wie wird das metallische Zinn gewonnen, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

Antwort. Das metallische **Zinn** [1]) wird fast ausschliesslich aus dem in der Natur vorkommenden Zinnstein [2]) gewonnen, welcher in reiner Form Zinndioxyd $= SnO_2$ darstellt, meist aber (als Erz) andere Mineralien beigemengt und gewöhnlich Arsen sowie Antimon enthält. Das Erz wird zunächst zerkleinert und durch Schlämmen von den beigemengten leichteren Mineralien befreit, hierauf geröstet, um Schwefel und Arsen zu beseitigen. Das so gereinigte Erz wird schliesslich mit Kohle und schlackenbildenden Zuschlägen gemischt und dann in Schachtöfen reduziert [3]) („niedergeschmolzen"). Die Beschickung des Ofens wird von unten angezündet und gleichzeitig Luft hindurchgeblasen. Das durch die reduzierende Wirkung der Kohle aus dem Zinndioxyd (SnO_2) gebildete metallische

[1]) Siehe Erkl. 1645.
[2]) „ „ 1646.
[3]) „ „ 1647.

Erkl. 1645. Nach den meisten Angaben sollen bereits die alten Phönizier das Zinn gekannt und zwar von den damaligen Cassiteriden, den jetzigen britannischen Inseln, importiert haben, was jedoch nicht absolut sicher erwiesen ist. Vielfach ist dieses Metall mit dem Blei verwechselt und erst im vierten Jahrhundert nach Chr. Geb. findet sich die lateinische Benennung Stannum für das Metall, welches wir jetzt als Zinn bezeichnen.

Erkl. 1646. Das Zinn findet sich fast nur in Verbindungen natürlich, jedoch nicht sehr häufig. Das wichtigste Erz bildet der Zinnstein $= SnO_2$, welcher in England, im Königreich Sachsen und in Indien hauptsächlich gefunden wird. Hinsichtlich des Vorkommens sei erwähnt, dass das Erz teils auf Gängen, teils eingesprengt in grösseren Felsmassen, teils in aufgeschwemmtem Lande gefunden wird.

Erkl. 1647. Die Reduktion des Erzes zu dem Metall, welche in Schacht- und Flammenöfen ausgeführt wird, verläuft glatt. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Gewinnung eines möglichst zinnreichen Erzmaterials, da das Zinnerz bisweilen nur einen äusserst geringen Bestandteil des abzubauenden Gebirges (unter 1%) ausmacht.

Nachdem die rohe mit Gangart und fremden Erzen untermischte Erzmasse zerkleinert oder, wie der bergmännische Ausdruck lautet, zerpocht ist, werden dieselben wiederholt mit Wasser geschlämmt. Dieser Prozess, die sog. Zinnwäsche, bezweckt eine Beseitigung aller spezifisch leichten Beimengungen. Das abermals zerkleinerte Erz wird darauf geröstet und hierdurch die schweren hauptsächlich aus Arsen- und Schwefelkies bestehenden Erze so zersetzt, das sie in Folge ihrer gelockerten Beschaffenheit bei dem abermaligen Schlämmprozesse leicht entfernt werden können. Man röstet und schlämmt so lange, bis ein Rückstand erhalten wird, welcher bei Vorproben die Hälfte seines Gewichtes an Zinn liefert.

Erkl. 1648. Wird metallisches Zinn mit warmer Salzsäure angeätzt, so zeigt dasselbe auf seiner Oberfläche charakteristische Figuren, welche den sog. Eisblumen ähnlich sind. Man nennt das so präparierte Zinn gewöhnlich „moiriertes Zinn“.

Erkl. 1649. Wenn eine Zinnstange gebogen wird, so ertönt ein scharfes, knirschendes Geräusch, das sogenannte Zinngeschrei, und wird die gleiche Stange schnell hintereinander gebogen, so tritt an der Biegestelle eine lebhafte Temperaturerhöhung ein, welche man nur folgendermassen erklären kann: Das Zinn besteht aus kleinen einander berührenden und umgebenden kristallisierten Teilchen, die bei dem Biegen so verschoben werden, dass zwischen den Flächen gegenseitige Reibung stattfindet, wodurch Wärme erzeugt wird.

Erkl. 1650. Um grosse Kristalle von Zinn darzustellen, lässt man geschmolzenes Zinn langsam erkalten, durchstösst die Oberfläche und giesst den flüssigen Teil ab. Die Wände des betr. Schmelzgefässes sind alsdann mit grossen tetragonalen Kristallen bedeckt.

Erkl. 1651. Metallisches Zinn löst sich in heisser Salzsäure unter Bildung von Zinnchlorür entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Erkl. 1652. In heisser konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Zinn zu Stannosulfat = $SnSO_4$ gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Stannosulfat}}{SnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Zinn sammelt sich in geschmolzenem Zustande in besonders konstruierten Vertiefungen und wird durch die darüber schwimmende Schlacke vor der Berührung mit der Luft geschützt. Die Schmelzöfen sind für einen kontinuierlichen Betrieb eingerichtet d. h. sobald eine Charge niedergeschmolzen ist, wird von oben neue Erzmasse gemischt mit Kohle und schlackenbildenden Substanzen nachgefüllt. Das hierbei gewonnene Zinn (sog. Werkzinn) kommt in Form von Blöcken direkt in den Handel. Es ist nicht völlig rein, sondern enthält in wechselnder Menge Eisen, Blei und Kupfer. Man kann diese Metalle zum grössten Teile entfernen, wenn man das Werkzinn auf Herden mit schräg gerichteter Sohle wenig über den Schmelzpunkt erhitzt. Fast reines Zinn tröpfelt flüssig ab, während die genannten beigemengten Metalle, Eisen, Blei und Kupfer als Legierungen mit Zinn wegen ihrer höheren Schmelzbarkeit zurückbleiben. Dieser Prozess wird als „Aussaigern“ bezeichnet und liefert fast reines, nur Spuren von Kupfer und Blei enthaltendes Zinn.

Chemisch reines Zinn lässt sich nur aus Zinnoxyd durch Reduktion darstellen.

Das metallische Zinn ist fast silberweiss, besitzt starken Glanz und hat das spezifische Gewicht 7,3. Es hat kristallinisches Gefüge [1]), wie aus den sog. Aetzfiguren und dem Zinngeschrei ersichtlich ist. Die Kristallform ist tetragonal [2]). In reiner Form zerfällt es bei niedriger Temperatur allmählich in gleichfalls tetragonale kleine Kristalle. Es ist ziemlich weich und sehr dehnbar, so dass es sich mit Leichtigkeit in dünne Blätter auswalzen lässt (Stanniol oder Zinnfolie). Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet dasselbe keinerlei Veränderung an der Luft. Erhitzt zeigt es das folgende Verhalten: Bei 200° wird es spröde, so dass es pulverisierbar ist, bei 230_0 schmilzt es und bei Weissglut (gegen 1700°) destilliert es. Wird es bei Luftzutritt erhitzt, so verbrennt es mit sehr

[1]) Siehe die Erkl. 1648 und 1649.
[2]) „ Erkl. 1650.

Erkl. 1653. Metallisches Zinn wird von mässig konzentrierter Salpetersäure oxidiert zu unlöslicher Metazinnsäure. Diese Reaktion verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 + H_2O = 3\,H_2SnO_3 + 4\,NO$$

Zinn — Salpetersäure — Wasser — Metazinnsäure — Stickstoffmonoxyd

Erkl. 1654. Die Umsetzung, welche beim Behandeln von Zinn mit heisser Kali- bezw. Natronlauge stattfindet und zur Bildung von löslichem metazinnsaurem Kalium bezw. Natrium führt, entspricht der Gleichung:

$$Sn + 2\,KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 2\,H_2$$

Zinn — Kaliumhydroxyd — Wasser — Metazinnsaures Kalium — Wasserstoff

Erkl. 1655. Um Eisenblech zu verzinnen, behandelt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure und taucht es hierauf in geschmolzenes Zinn. Schmiedeeisen, Messing und Kupfer bezw. daraus gearbeitete Gegenstände werden, nachdem ihre Oberflächen vorher blank gebeizt und gereinigt sind, bis zum Schmelzpunkte des Zinns (238°) erhitzt und darauf mit geschmolzenem Zinn übergossen, welches man mittelst Werg unter Zusatz von Salmiak oder Löthwasser über die zu verzinnenden Gegenstände gleichmässig verteilt.

Erkl. 1656. Um Zinnfolie oder Stanniol darzustellen, werden Zinnplatten gewalzt, dann durch Bearbeiten mit hölzernen Hämmern gestreckt, bis eine gewisse Dicke vorhanden ist. Man zerschneidet sie, legt mehrere übereinander und fängt von neuem an, mittelst Walzen oder hölzerner Hämmer zu strecken, bis der gewünschte Grad der Feinheit erreicht ist. In analoger Weise lässt sich eine innen bleihaltige Zinnfolie darstellen.

Erkl. 1657. Technisch wichtige und direkt aus Zinn dargestellte Zinnverbindungen sind z. B. Zinnsalz und Mussivgold.

Erkl. 1658. Das reine Britanniametall besteht aus 9 Teilen Zinn und 1 Teil Antimon, enthält meist jedoch noch Zink (2—3 pCt.) und Kupfer (1 pCt.).

weissem Lichte zu Zinndioxyd. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Säuren: Von heisser Chlorwasserstoffsäure [1]) wird es unter Freiwerden von Wasserstoff zu Zinnchlorür = $SnCl_2$, von heisser konzentrierter Schwefelsäure [2]) als Stannosulfat = $SnSO_4$ unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst, von wasserfreier Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von verdünnter Salpetersäure [3]) dagegen äusserst lebhaft zu Metazinnsäure = H_2SnO_3 oxidiert. In heisser Natron- oder Kalilauge löst es sich [4]) unter Freiwerden von Wasserstoff als metazinnsaures Salz = Na_2SnO_3 bezw. K_2SnO_3.

Wegen seiner Beständigkeit an der Luft und selbst gegen Wasser findet das Zinn eine äusserst vielseitige Anwendung. So dient es unter anderem:

a). als Material für die Fabrikation der Zinngefässe,

b). zum Ueberziehen [5]) leicht oxidierbarer Metalle bezw. der aus solchen gearbeiteten Gegenständen (Verzinnen).

c). als sog. Zinnfolie oder Stanniol [6]) zum Belegen der Spiegel sowie als Verpackungsmaterial,

d). zur Herstellung verschiedener technisch wichtiger Präparate [7]),

e). zur Darstellung einer grossen Zahl von praktisch wertvollen Legierungen [8]), wie Bronze, Britanniametall u. s. w.

[1]) Siehe Erkl. 1651.
[2]) „ „ 1652.
[3]) „ „ 1653.
[4]) „ „ 1654.
[5]) „ „ 1655.
[6]) „ „ 1656.
[7]) „ „ 1657.
[8]) „ „ 1658.

124). Ueber die Verbindungen des Zinns.

Frage 309. Was ist im allgemeinen über die Zinnverbindungen zu bemerken?

Antwort. Das **Zinn** besitzt die Eigenschaft, zwei Reihen [1]) von Verbindungen zu bilden:

Erkl. 1659. Für die zwei Reihen der Verbindungen des Zinns sind auch noch die Bezeichnungen: Stannoverbindungen für die der

[1]) Siehe Erkl. 1659.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

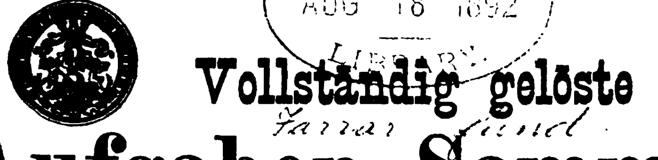
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

1124. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 1104. — Seite 497—512.


AUG 18 1892

Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1104. — Seite 497—512.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen **selbständigen** Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine** Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten **eine** vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und **praktische** Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer**, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Oxydulreihe bezw. Stanniverbindungen für die der Oxydreihe gebräuchlich.

Erkl. 1660. Eine besondere Stellung nimmt das Zinnsesquioxyd = Sn_2O_3 ein, welches jedoch von untergeordneter Bedeutung ist.

a). die **Zinnmonoxyd-** oder Zinnoxydulverbindungen, die sich vom Zinnoxydul = SnO ableiten,

b). die **Zinndioxyd-**, **Zinnoxyd-** oder Zinnsäureverbindungen, welche dem Zinndioxyd = SnO_2 entsprechen.

Im allgemeinen sind die ersteren ziemlich unbeständig und lassen sich leicht in die letzteren überführen.[1])

[1]) Siehe Erkl. 1660.

Frage 310. Was ist über die wichtigeren Zinnverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Verwendung zu erwähnen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden Zinnverbindungen:

1). Oxydulverbindungen:

a). Zinnoxydul oder Stannooxyd . . . . . = SnO,
b). Zinnchlorür . . . = $SnCl_2$,
c). Stannosulfat . . . = $SnSO_4$,

2). Oxydverbindungen:

d). Zinndioxyd oder Stannioxyd . . . . . . = SnO_2,
e). Metazinnsäure . . = H_2SnO_3,
f). Zinntetrachlorid . . = $SnCl_4$,
g). Zinndisulfid . . . = SnS_2.

1). Das **Zinnoxydul**, **Zinnmonoxyd** oder Stannooxyd = SnO wird beim Erhitzen von Zinnoxydulhydrat[1]) = $Sn(OH)_2$ in einer Kohlendioxydatmosphäre erhalten. Dasselbe bildet sich hierbei entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinnoxydulhydrat}}{Sn(OH)_2} = \underset{\text{Stannooxyd}}{SnO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

und stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen an der Luft sich entzündet und zu Zinndioxyd = SnO_2 verbrennt. Von Säuren wird es unter Bildung der betreffenden Zinnoxydul- oder Stannosalze gelöst; mithin besitzt das Oxydul die Eigenschaften einer Base, da es mit Säuren Salze giebt.

2). Das **Zinnchlorür**, **Zinndichlorid** oder Stannochlorid = $SnCl_2$ entsteht[2]) in wasserfreier Form beim Erhitzen von

[1]) Siehe Erkl. 1661.
[2]) „ „ 1662.

Erkl. 1661. Das Zinnoxydulhydrat oder Stannohydrat = $Sn(OH)_2$ bildet sich beim Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit Soda entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Zinnoxydulhydrat}}{Sn(OH)_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Es fällt als weisser in Ammoniak unlöslicher, in Kali — bezw. Natronlauge leicht löslicher Niederschlag aus. Beim Behandeln des Oxydulhydrats mit Alkalien entsteht gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinnoxydulhydrat}}{Sn(OH)_2} + \underset{\text{Kaliumhydrat}}{2\,KOH} = \underset{\text{Zinnoxydulkalium}}{Sn(OK)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Zinnoxydulkalium, bezw. -natrium, welche löslich sind, beim Kochen der alkalischen Lösung aber unter Abscheidung von Zinn in metazinnsaure Salze, welche gelöst beiben, übergehen:

$$\underset{\text{Zinnoxydulnatrium}}{2\,Sn(OK)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Metazinnsaures Kalium}}{K_2SnO_3} + \underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH}$$

Erkl. 1662. Ueber die Bildung von Zinnchlorür = $SnCl_2$ beim Behandeln von metallischem Zinn mit heisser, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure vergl. Erkl. 1651.

Erkl. 1663. Wird eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorür mit viel Wasser versetzt, so findet Trübung statt, indem sich weisses basisches Zinnchlorür abscheidet, das sich im Sinne der Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Basisches Zinnchlorür}}{SnCl(OH)} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{HCl}$$

In Salzsäure löst sich das so entstandene basische Salz wieder zu neutralem Salz.

Neutrale Zinnchlorürlösungen absorbieren an der Luft Sauerstoff, wobei unlösliche sauerstoffhaltige Chloride neben Zinntetrachlorid entstehen:

$$6SnCl_2 + O_2 = 2SnCl_4 + 2Sn_2OCl_2$$

Zinnchlorür	Sauerstoff	Zinntetrachlorid	Zinnoxydchlorür

Erkl. 1664. Zinnchlorürlösungen, welche freie Salzsäure enthalten, vermögen gleichfalls Sauerstoff aufzunehmen, wobei jedoch nur Tetrachlorid entsteht:

$$2SnCl_2 + 4HCl + O_2 = 2SnCl_4 + 2H_2O$$

Zinnchlorür	Chlorwasserstoffsäure	Sauerstoff	Zinntetrachlorid	Wasser

Auf diesem Verhalten beruht die Reduktionsfähigkeit des Zinnchlorürs in salzsaurer Lösung und die Anwendung des letzteren als Reduktionsmittel. Vermischt man z. B eine Quecksilberchloridlösung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, so scheidet sich Quecksilberchlorür bezw. metallisches Quecksilber aus entsprechend den Gleichungen:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

Zinnchlorür	Quecksilberchlorid	Quecksilberchlorür	Zinntetrachlorid

$$SnCl_2 + HgCl_2 = Hg + SnCl_4$$

Zinnchlorür	Quecksilberchlorid	Quecksilber	Zinntetrachlorid

Erkl. 1665. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Zinnchlorür die folgenden Doppelsalze:

$(Sn\ Cl_2 + 2KCl)$ und $(SnCl_2 + 2NH_4Cl)$.

Erkl. 1666. Für die Zinnoxydulsalzlösungen gelten die folgenden allgemeinen Reaktionen. In einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Zinnchlorür z. B. erzeugt:

a) Zink die Abscheidung von grauem metallischem Zinn:

$$SnCl_2 + Zn = Sn + ZnCl_2$$

Zinnchlorür	Zink	Zinn	Zinkchlorid

b). Natrium- bezw. Kaliumhydroxyd einen weissen Niederschlag von Zinnhydroxydul, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels sich auflöst[1]). Durch Salmiakgeist wird gleichfalls Oxydulhydrat abgeschieden, jedoch löst sich letzteres im überschüssigen Salmiakgeist nicht.

c). Quecksilberchloridlösung in geringer Menge Abscheidung von grauem Quecksilber, im Ueberschusse Fällung von weissem Quecksilberchlorür.[2])

[1]) Siehe Erkl. 1661.
[2]) „ „ 1664.

metallischem Zinn in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase entsprechend der Gleichung:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Zinn	Chlorwasserstoff	Zinndichlorid	Wasserstoff

In wässriger Lösung wird es beim Behandeln des Metalls mit heisser Salzsäure gewonnen und aus den so erhaltenen Lösungen kristallisiert es nach genügendem Konzentrieren in farblosen, monoklinen, wasserhaltigen Prismen der Zusammensetzung: $SnCl_2 + 2H_2O$ und bildet das sog. Zinnsalz, welches in der Färberei als Beizmittel in grossen Mengen verbraucht wird. In Wasser ist es leicht löslich[1]) und seine wässrige Lösungen besitzen stark reduzierende Eigenschaften[2]). Beim Erwärmen auf 100° verwandelt sich das wasserhaltige Salz bereits in wasserfreies. Letzteres schmilzt bei 250° und destilliert unzersetzt bei 606°.

Mit verschiedenen Metallchloriden vermag es gut kristallisierende Doppelsalze zu liefern[3]).

3). Das **Zinnoxydulsulfat**[4]) oder Stannosulfat $= SnSO_4$ wird, ausser beim Auflösen von metallischem Zinn in heisser konzentrierter Schwefelsäure, auch durch Behandeln des Zinnoxydulhydrats $= Sn(OH)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung erhalten, aus welcher bei genügender Konzentration das Oxydulsulfat sich in kleinen, körnigen Kristallen abscheidet. In Wasser ist es leicht löslich; seine wässrigen Auflösungen zersetzen sich jedoch rasch unter Abscheidung von weissem basischem Salz. Mit den Alkalisulfaten bildet es gleichfalls wenig beständige Doppelsalze.

4). Das **Zinnoxyd**, **Zinndioxyd** oder Stannioxyd[5]) $= SnO_2$, welches tetragonal kristallisierend natürlich vorkommt (Zinnstein), lässt sich auf künstlichem Wege durch Erhitzen von Zinn an der

[1]) Siehe Erkl. 1663.
[2]) „ „ 1664.
[3]) „ „ 1665.
[4]) „ „ 1666.
[5]) „ „ 1667.

d). **Schwefelwasserstoff** einen Niederschlag von Zinnmonosulfid = SnS gemäss der Gleichung:

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl$$

$SnCl_2$	H_2S	SnS	$2HCl$
Zinnchlorür	Schwefelwasserstoff	Zinnmonosulfid	Chlorwasserstoffsäure

Dasselbe löst sich in konzentrierter Salzsäure wieder zu Chlorür auf und wird auch von Alkalipolysulfiden unter Bildung von löslichem Sulfostannat aufgelöst:

$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S$$

SnS	$2HCl$	$SnCl_2$	H_2S
Zinnmonosulfid	Chlorwasserstoffsäure	Zinnchlorür	Schwefelwasserstoff

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

SnS	$(NH_4)_2S_2$	$(NH_4)_2SnS_3$
Zinnmonosulfid	Ammoniumdisulfid	Ammoniumsulfostannat

Erkl. 1667. Das dem Zinndioxyd = SnO_2 entsprechende **Tetrahydrat** = $Sn(OH)_4$ lässt sich durch Vermischen einer Lösung von Zinntetrachlorid mit Natronlauge darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$SnCl_4 + 4NaOH = Sn(OH)_4 + 4NaCl$$

$SnCl_4$	$4NaOH$	$Sn(OH)_4$	$4NaCl$
Zinntetrachlorid	Natriumhydroxyd	Zinntetrahydrat	Chlornatrium

Um dasselbe von dem gleichzeitig entstandenen Chlornatrium (Kochsalz) zu trennen, bedient man sich der sogenannten **Dialyse** in gleicher Weise, wie es für die Gewinnung einer Lösung von reiner Orthokieselsäure (Bd. I Erkl. 2201) angegeben ist. Man erhält hierbei eine Lösung von Zinntetrahydrat, aus welcher Spuren von Salzen oder Mineralsäuren gallertiges Zinnsäuretetrahydrat = $Sn(OH)_4$ abscheiden. Beim Kochen entsteht dagegen **unlösliche** Metazinnsäure = H_2SnO_3. Letztere unterscheidet sich durch ihre Unlöslichkeit in überschüssigen starken Säuren und kohlensauren Alkalien charakteristisch von der gleich zusammengesetzten **gewöhnlichen** Metazinnsäure.

Die **unlösliche** Metazinnsäure wird am einfachsten durch Oxydation von metallischem Zinn mit verdünnter Salpetersäure erhalten, wobei sie im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO$$

$3Sn$	$4HNO_3$	H_2O	$3H_2SnO_3$	$4NO$
Zinn	Salpetersäure	Wasser	Unlösliche Metazinnsäure	Stickstoffmonoxyd

Die so gewonnene unlösliche Metazinnsäure stellt ein weisses, glänzendes Pulver dar, welches der Formel = $Sn(OH)_4$ entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur aber ein Molekul Wasser abgiebt und alsdann die konstante Zusammensetzung = H_2SnO_3 besitzt. Beim vorsichtigen Erhitzen kondensiert sich diese Säure unter Austritt von Wasser aus mehreren Molekülen; so soll das Pulver bei 140° der Formel = $H_6Sn_4O_{11} = 4(H_2SnO_3) - H_2O$, bei 150° der Formel $H_2Sn_2O_5 = 2(H_2SnO_3) - H_2O$ entsprechen.

Luft darstellen. In diesem Falle bildet es ein weisses, amorphes Pulver. Kristallisiert wird es erhalten, wenn man Zinntetrachlorid- und Wasserdämpfe durch glühende Röhren leitet, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HCl$$

$SnCl_4$	$2H_2O$	SnO_2	$4HCl$
Zinntetrachlorid	Wasser	Zinndioxyd	Chlorwasserstoff

Dasselbe ist selbst vor dem Knallgasgebläse unschmelzbar und in Säuren sowie Alkalien unlöslich. Erst nach längerem Schmelzen mit Natrium- bezw. Kaliumhydrat wird es in Wasser löslich, indem wasserlösliches Natrium- bezw. Kaliumstannat gebildet wird:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

SnO_2	$2NaOH$	Na_2SnO_3	H_2O
Zinndioxyd	Natriumhydrat	Natriumstannat	Wasser

5). Die **gewöhnliche Metazinnsäure** = H_2SnO_3 wird unter anderem beim Uebersättigen wässriger Zinntetrachloridlösungen mit Salmiakgeist oder auch durch Zersetzen der sog. Stannate z. B. von Natriumstannat = Na_2SnO_3 erhalten. Dieselbe entsteht hierbei entsprechend den Gleichungen:

$$SnCl_4 + 4(NH_3 + H_2O) = H_2SnO_3 + 4NH_4Cl + H_2O$$

$SnCl_4$	$4(NH_3 + H_2O)$	H_2SnO_3	$4NH_4Cl$	H_2O
Zinntetrachlorid	Salmiakgeist	Metazinnsäure	Chlorammonium (Salmiak)	Wasser

$$Na_2SnO_3 + 2HCl = H_2SnO_3 + 2NaCl$$

Na_2SnO_3	$2HCl$	H_2SnO_3	$2NaCl$
Natriumstannat	Chlorwasserstoffsäure	Metazinnsäure	Chlornatrium

und scheidet sich als weisse Gallerte ab, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, auf feuchtes blaues Lackmuspapier wie eine Säure reagiert und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Von Säuren wird sie in lösliche Stannisalze verwandelt, welche aber beim Erwärmen, besonders wenn viel Wasser zugegen ist, sich unter Abscheidung von Zinnsäure wieder zer-

Von diesen sog. Polyzinnsäuren, welche sich mit den Polykieselsäuren[1]) vergleichen lassen, sind auch Alkalisalze bekannt.

Erkl. 1668. Um Zinntetrachlorid $= SnCl_4$ darzustellen, erhitzt man in einer tubulierten Retorte metallisches Zinn vorsichtig bis zum Schmelzen und leitet vorher getrocknetes Chlor über die schmelzende Masse. Zinn und Chlor vereinigen sich hierbei unter lebhafter Feuererscheinung, und das entstandene Tetrachlorid sammelt sich in der Vorlage als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Erkl. 1669. Eine wässrige Auflösung von Zinntetrachlorid entsteht auch beim Behandeln von metallischem Zinn mit Königswasser im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinn}}{3\,Sn} + \underset{\text{Königswasser}}{4(HNO_3 + 3\,HCl)} = \underset{\text{Zinntetrachlorid}}{3\,SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{4\,NO}$$

Erkl. 1670. Das Doppelsalz des Zinntetrachlorids mit Ammoniumchlorid $= SnCl_4 + 2\,NH_4Cl$ dient in der Kattundruckerei als Beize und wird erhalten, wenn man konzentrierte wässrige Lösungen beider Salze in molekularen Mengen mischt, wobei es sich als weisses kristallinisches Pulver abscheidet.

Erkl. 1671. Dem Pinksalz $= Sn(NH_4)_2Cl_6$ oder $SnCl_4 + 2\,NH_4Cl$ entspricht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung die Zinnchlorwasserstoffsäure $= SnH_2Cl_6$ oder $SnCl_4 + 2\,HCl$, welche durch direkte Vereinigung von Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoffsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine konzentrierte wässrige Auflösung von Zinntetrachlorid erhalten wird. Bei niedriger Temperatur stellt sie eine halbfeste Masse von der Zusammensetzung: $SnH_2Cl_6 + 6\,H_2O$ dar.

In ähnlicher Weise wie das Zinntetrachlorid vereinigt sich auch das Tetrabromid, welches bei 30° schmilzt und bei 200° siedet, mit Bromwasserstoffgas zu der in gelben Nadeln oder Tafeln kristallisierenden Zinnbromwasserstoffsäure $= SnH_2Br_6 + 7\,H_2O$.

Das Zinntetrajodid, welches beim Erhitzen von Zinn mit Jod entsteht, bildet rothe, bei 146° schmelzende und bei 295° siedende Oktaeder.

Zinntetrafluorid ist als solches nicht bekannt; dagegen existieren Verbindungen desselben mit Alkalifluoriden wie z. B. das Zinnkaliumfluorid $= SnK_2Fl_6$ oder $SnFl_4 + 2\,KFl$. Dieselben sind den Alkalisiliciumfluoriden isomorph und werden beim Verdunsten einer

[1]) Siehe Antw. auf Frage 870 Bd. I.

setzen. In den Lösungen von Natrium- bezw. Kaliumhydroxyd und von Natrium- bezw. Kaliumkarbonat löst sie sich glatt zu metazinnsauren Salzen auf, welche auch beim Zusammenschmelzen von Zinndioxyd mit den Alkalihydroxyden gewonnen werden.

6). Das **Zinntetrachlorid** oder Stannichlorid $= SnCl_4$, welches[1]) bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder Zinnchlorür erhalten wird, bildet eine Flüssigkeit, welche an feuchter Luft stark raucht und bei 114° ohne Zersetzung siedet. Beim Stehen an der Luft absorbiert das flüssige Tetrachlorid Wasser und geht allmälig in eine halbfeste kristallinische Masse, die sog. Zinnbutter von folgender Zusammensetzung über: $SnCl_4 + 3\,H_2O$. Letztere löst sich leicht in Wasser; derartige Lösungen erleiden beim Kochen Zersetzung, indem sich unlösliche Metazinnsäure abscheidet, gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{SnCl_4 + 3\,H_2O}_{\text{Zinnbutter}} = \underset{\text{Metazinnsäure}}{H_2SnO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl}$$

Mit den Chloriden verschiedener Metalle und Metalloide vermag das Tetrachlorid kristallisierende Doppelsalze[2]) zu liefern, unter denen das Zinnammoniumchlorid $= SnCl_4 + 2\,NH_4Cl$ oder $Sn(NH_4)_2Cl_6$ als Pinksalz technische Verwendung findet.

7). Das **Zinndisulfid** oder Stannisulfid $= SnS_2$ scheidet sich als ein gelber amorpher Niederschlag aus, wenn Schwefelwasserstoffgas in wässriger Lösungen von Zinntetrachlorid eingeleitet wird. Dasselbe bildet sich hierbei gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinntetrachlorid}}{SnCl_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H_2S} = \underset{\text{Stannisulfid}}{SnS_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl}$$

Gleichfalls lässt es sich durch Erhitzen eines Gemenge von Zinnfeile, Schwefel

[1]) Siehe die Erkl. 1668 und 1669.
[2]) „ „ „ 1670 „ 1671.

Lösung von zinnsauren Salzen in Flusssäure gewonnen:

$$Na_2SnO_3 + 6HFl = SnNa_2Fl_6 + 3H_2O$$

Natrium-metastannat, Fluorwasserstoffsäure, Zinnnatriumfluorid, Wasser

Erkl. 1672. Die Alkalithiostannate,[1]) welche auch beim Auflösen von Zinndisulfid in Schwefelalkalien gewonnen werden, erleiden beim Behandeln mit Säuren Zersetzung unter Abscheidung von Zinndisulfid und Freiwerden von Schwefelwasserstoff gemäss der Gleichung:

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NaCl + H_2S$$

Natriumthiostannat, Chlorwasserstoffsäure, Zinndisulfid, Chlornatrium, Schwefelwasserstoff

Erkl. 1673. Für die Lösungen der in Wasser löslichen Zinnoxydsalze, z. B. eine solche von Zinntetrachlorid, gelten die folgenden Umsetzungen:

a). Bei Gegenwart von vielem Wasser entsteht beim Kochen Metazinnsäure als weisser Niederschlag:

$$SnCl_4 + 3H_2O = H_2SnO_3 + 4HCl$$

Zinntetrachlorid, Wasser, Metazinnsäure, Chlorwasserstoffsäure

b). Natron- und Kalilauge, sowie Salmiakgeist fällen gleichfalls Metazinnsäure aus, welche im Ueberschusse von Kali- und Natronlauge löslich, in überschüssigem Salmiakgeist dagegen unlöslich ist.

c). Schwefelwasserstoff erzeugt einen gelben Niederschlag von Zinndisulfid = SnS_2, der in Alkalisulfiden leicht löslich ist.

[1]) Siehe Erkl. 1666 unter d.

und Salmiak darstellen, wobei es in Form weicher, goldglänzender Blättchen (als sog. Mussivgold) hinterbleibt. In dieser kristallinischen Form wird es von Salzsäure kaum angegriffen, sondern erst von Königswasser aufgelöst. Von Schwefelalkalien z. B. Schwefelnatrium wird es entsprechend der Gleichung:

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

Zinndisulfid, Schwefelnatrium, Natriumthiostannat

als sog. Natriumthiostannat[1]), welches dem Natriumstannat = Na_2SnO_3 entspricht, gelöst.

Das Mussivgold wird vielfach für gold- oder bronzefarbenen Anstrich verwandt[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1672.
[2]) „ „ 1673.

XV. Ueber das Germanium.

Symbol = Ge. Atomgewicht = 72. Vierwertig.

Frage 311. Was ist hinsichtlich der Darstellung und Eigenschaften über das metallische Germanium zu bemerken?

Antwort. Das **metallische Germanium**[1]), welches aus dem Germaniumdioxyd durch Reduktion beim Erhitzen im Wasserstoffstrome oder beim Glühen mit Kohle entsprechend den Gleichungen:

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

Germaniumdioxyd, Wasserstoff, Germanium, Wasser

$$GeO_2 + 2C = Ge + 2CO$$

Germaniumdioxyd, Kohlenstoff (Kohle), Germanium, Kohlenstoffmonoxyd

[1]) Siehe Erkl. 1674.

Erkl. 1674. Von *Clemens Winkler* wurde 1886 in Freiberg in einem sehr seltenen Minerale, dem sog. Argyrodit = $GeS_2 + 3Ag_2S$ ein neues Element entdeckt, welches derselbe Germanium nannte. Auf Grund des periodischen Gesetzes hatte *Mendelejeff* bereits die Existenz dieses Elements vorhergesagt und für dieses theoretische Element Eigenschaften angegeben, welche durch *Winkler's* Entdeckung bestätigt wurden.

Die Gewinnung des metallischen Germaniums aus dem Argyrodit ist ziemlich einfach; das Mineral wird mit Schwefel und Soda geschmolzen,

wobei das darin enthaltene Germaniumdisulfid $= GeS_2$ mit dem Schwefelnatrium sich zu löslichem Sulfosalz $= GeNa_2S_3$ vereinigt. Man kocht hierauf mit Wasser, säuert die filtrierte Lösung stark an und filtriert das unlösliche Germaniumdisulfid ab. Letzteres liefert beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure, Eindampfen und schwachen Glühen Germaniumdioxyd, aus welchem nach den üblichen Methoden durch Reduktion metallisches Germanium gewonnen wird. Die bei der Isolierung des letzteren stattfindenden Reaktionen können durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

a). $\underbrace{GeS_2 + 3Ag_2S}_{\text{Argyrodit}} + \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} = \underset{\text{Germaniumnatriumsulfid}}{GeNa_2S_3} + \underset{\text{Schwefelsilber}}{3Ag_2S}$

b). $\underset{\text{Germaniumnatriumsulfid}}{GeNa_2S_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Germaniumdisulfid}}{GeS_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$

c). $\underset{\text{Germaniumdisulfid}}{GeS_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Germaniumdioxyd}}{GeO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{2N_2O}$

d). $\underset{\text{Germaniumdioxyd}}{GeO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff (Kohle)}}{2C} = \underset{\text{Germanium}}{Ge} + \underset{\text{Kohlenstoffmonoxyd}}{2CO}$

erhalten worden ist, stellt ein dunkelgraues Pulver dar, welches bei 900° schmilzt und in grauweissen, metallisch glänzenden oktaedrischen Kristallen erstarrt. Dasselbe besitzt ein spezifisches Gewicht von 5,47. An der Luft erleidet es keinerlei Veränderung, beim Glühen verbrennt es unter Entwicklung weisser Dämpfe zu Dioxyd. In Salzsäure ist es unlöslich, von Salpetersäure wird es zu Germaniumdioxydhydrat oxidiert. Die Alkalien vermögen erst beim Schmelzen dasselbe zu lösen. Der Flamme des Bunsen'schen Brenners erteilt es keinerlei Färbung.

Verwendung finden das metallische Germanium ebenso wie seine Verbindungen nicht.

125). Ueber die Verbindungen des Germaniums.

Frage 312. Was ist im allgemeinen und über die wichtigeren Germaniumverbindungen im speziellen anzuführen?

Erkl. 1675 Das Germanium als Metall und in seinen Verbindungen zeigt eine nahe Verwandschaft mit dem Zinn und man stellt — auf Grund des sogenannten periodischen Systems — diese zwei Elemente mit dem Blei in eine Reihe.

Die genannten drei Metalle bilden erstens Monoxyde: SnO, GeO und PbO, welche basischer Natur sind und mit Säuren Salze (Oxydulsalze) liefern, zweitens Dioxyde = SnO_2, GeO_2 und PbO_2, welchen die um 1 Molekul Wasser reicheren Säuren H_2SnO_3, H_2GeO_3 und H_2PbO_3 entsprechen. Die ersteren beiden Säuren sind in freier Form und in ihren Salzen bekannt, das dem Bleisuperoxyd = PbO_2 entsprechende Hydrat existiert dagegen nur in seinen Salzen, den sogenannten Plumbaten, welche überdies wenig beständig sind und bereits von Wasser zerlegt werden.

Antwort. Aehnlich dem Zinn bildet das Germanium[1]) zwei Reihen von Verbindungen:

a). Germaniumoxydul - Verbindungen, welche sich vom Germaniumoxydul = GeO ableiten und infolge ihrer Unbeständigkeit durch Oxidation leicht übergehen in die

b). Germaniumoxydverbindungen, welche dem Germaniumdioxyd = GeO_2 entsprechen.

Von Interesse — jedoch ausschliesslich in wissenschaftlicher Hinsicht — sind die folgenden Verbindungen des Germaniums:

1). Germaniumoxydul = GeO
2). Germaniumhydroxydul = $Ge(OH)_2$

[1]) Siehe Erkl. 1675.

Weiter besitzen die genannten drei Elemente gewisse Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff und Silicium, sowie dem Titan, Zirconium und Thorium, was sich besonders in der Existenz der Dioxyde ausspricht, die untereinander natürlich gewisse Unterschiede aufweisen. So verhalten sich das Kohlendioxyd = CO_2 und Siliciumdioxyd = SiO_2 vorwiegend nur als Säuren, indem sie wohl mit Basen, nicht aber mit Säuren zu Salzen sich vereinigen lassen; aber auch hier macht das Siliciumdioxyd in Folge seines Verhaltens gegen Fluorwasserstoffsäure, von dem es ja unter Bildung von Siliciumfluorid gelöst wird, eine Ausnahme und vermittelt so den Uebergang zum Zinn, dessen Dioxyd sich mit Basen und Säuren unter Salzbildung vereinigt. Dass Bleisuperoxyd mit Säuren keine Salze der Oxydreihe bildet, sondern zu Oxydulsalzen führt, ist bereits in der Antwort auf Erkl. 1591 hervorgehoben. Germaniumdioxyd besitzt gleichfalls nur säureartigen Charakter d. h. liefert mit Basen, nicht mit Säuren, Salze.

Die Zusammenstellung derartiger Gruppen bildet ein Hauptergebnis der Untersuchungen über das sogenannte natürliche System der Elemente.

Erkl. 1676. Germaniumoxydulhydrat wird von Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$Ge(OH)_2 + 2HCl = GeCl_2 + 2H_2O$$

Germaniumoxydulhydrat — Chlorwasserstoffsäure — Germaniumchlorür — Wasser

in lösliches Germaniumdichlorid = $GeCl_2$ verwandelt, welches dem Zinnchlorür ähnlich ist.

Erkl. 1677. Ueber die Reduktion des Germaniumdioxyds zu metallischem Germanium vergl. Antw. auf Frage 311.

Erkl. 1678. Von Interesse ist die Existenz des Germaniumchloroforms = $GeHCl_3$, welches dem wahren Chloroform[1]) = $CHCl_3$ und dem Siliciumchloroform[2]) = $SiHCl_3$ entspricht und die zwischen Germanium, Kohlenstoff und Silicium bestehende Aehnlichkeit gleichfalls erkennen lässt.

Das Germaniumchloroform wird durch Erhitzen von Germaniummetall im Chlorwasserstoffstrome erhalten:

$$Ge + 3HCl = GeHCl_3 + H_2$$

Chlorwasserstoffsäure — Germaniumchloroform — Wasserstoff

und bildet eine bei 72° siedende Flüssigkeit.

Das Germaniumbromid = $GeBr_4$ und Germaniumjodid = GeJ_4 sind gleichfalls bekannt und entsprechen in ihrem Verhalten den analogen Zinnverbindungen.

[1]) Siehe Erkl. 1328 Bd. I.
[2]) „ Antw. auf Frage 843 Bd. I.

3). Germaniumdioxyd = GeO_2
4). Germaniumtetrachlorid = $GeCl_4$.

1). Das **Germaniumoxydul** = GeO bildet sich beim Glühen [1]) des Oxydulhydrates = $Ge(OH)_2$ in einer Kohlendioxydatmosphäre entsprechend der Gleichung:

$$Ge(OH)_2 = GeO + H_2O$$

Germaniumoxydulhydrat — Germaniumoxydul — Wasser

und ist als ein schwarzgraues Pulver beschrieben, welches an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in weisses Dioxyd übergeht. In Salzsäure löst es sich leicht zu Germaniumdichlorid, welches aber in reiner Form noch nicht isoliert worden ist.

2). Das **Germaniumhydroxydul** oder Germaniumoxydulhydrat = $Ge(OH)_2$ fällt auf Zusatz von Natronlauge zu der wie unter 1). angegeben gewonnenen Dichloridlösung als gelber Niederschlag aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

$$GeCl_2 + 2NaOH = Ge(OH)_2 + 2NaCl$$

Germaniumdichlorid — Natriumhydrat — Germaniumoxydulhydrat — Chlornatrium

erfolgt. Beim Erhitzen geht es unter Wasserverlust in Oxydul über und von Salzsäure wird es leicht gelöst.

3). Das **Germaniumdioxyd** oder Germaniumsäureanhydrid = GeO_2 entsteht beim Erhitzen von metallischem Germanium und bildet ein weisses beim Glühen beständiges Pulver von 4,7 spezifischem Gewichte. In etwa 95 Teilen kochenden Wassers löst sich dasselbe auf, indem es zugleich ersterem saure Reaktion erteilt, worauf der Name: Germaniumsäureanhydrid zurückzuführen ist. Von Säuren wird es nur schwer, von schmelzenden Alkalien und Alkalikarbonaten dagegen leicht gelöst. Mittelst Wasserstoff oder Kohle lässt es sich schon bei gelindem Glühen zu Metall reduzieren [2]).

4). Das **Germaniumtetrachlorid** = $GeCl_4$ bildet sich, wenn Chlor über pulverförmiges Germanium geleitet wird, indem dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Siehe Erkl. 1676.
[2]) „ „ 1677.

Erkl. 1679. Das Germaniumsulfid oder -disulfid = GeS_2 wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure Lösungen von Germaniumdioxyd erhalten, wobei es sich im Sinne der Gleichung bildet:

$$GeO_2 + 2H_2S = GeS_2 + 2H_2O$$

Germaniumdioxyd, Schwefelwasserstoff, Germaniumdisulfid, Wasser

Auch aus den sogenannten Sulfosalzen des Germaniums lässt es sich mittelst überschüssiger konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure abscheiden.

Dasselbe fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus, der in Wasser löslich, in Säuren jedoch unlöslich ist. Auch von Kali- und Natronlauge, sowie Salmiakgeist wird derselbe gelöst. Mit den Alkalisulfiden, z. B. Schwefelnatrium, vereinigt sich das Disulfid entsprechend der Gleichung:

$$GeS_2 + Na_2S = GeNa_2S_3$$

Germaniumdisulfid, Natriumsulfid, Germaniumnatriumsulfid

zu Germaniumnatriumsulfid. Ein solches Sulfosalz stellt auch der Argyrodit von Freiberg dar.

in Tetrachlorid unter Aufnahme von vier Atomen Chlor übergeht.

Dasselbe stellt eine farblose, bei 86° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,9 dar. An feuchter Luft raucht dasselbe und von Wasser wird es entsprechend der Gleichung:

$$GeCl_4 + 4HOH = Ge(OH)_4 + 4HCl$$

Germaniumtetrachlorid, Wasser, Germaniumhydroxyd, Chlorwasserstoff

unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Germaniumoxydhydrat verwandelt[1]).

[1]) Siehe die Erkl. 1678 und 1679.

XVI. Ueber das Titan.

Symbol = Ti. Atomgewicht = 50. Vierwertig.

Frage 313. Was ist über die Darstellung und die Eigenschaften des metallischen Titans zu bemerken?

Antwort. Das **Titan**[1]) lässt sich, in analoger Weise wie das Silicium, durch Erhitzen von Fluortitankalium mit metallischem Natrium gewinnen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$K_2TiFl_6 + 4Na = Ti + 2KFl + 4NaFl$$

Fluortitankalium, Natrium, Titan, Fluorkalium, Fluornatrium

Bei der Behandlung des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit heissem Wasser, welches die Fluoride auflöst, bleibt das Titan als graues Pulver zurück. Dasselbe zersetzt Wasser beim Kochen und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Funkensprühen mit hellem Glanze zu Titandioxyd = TiO_2. Wie das Silicium löst es sich leicht in Fluorwasserstoffsäure, im Gegensatze zu jenem Element wird es aber auch von verdünnter Salz- und Schwefelsäure aufgelöst, wobei Wasserstoff entweicht.

[1]) Siehe die Erkl. 1680 und 1681.

Erkl. 1680. Von dem englischen Geistlichen *Gregor* wurde 1791 in dem als Menachanit bezeichneten Mineral ein neues Element entdekt und Menachin genannt. Drei Jahre später erkannte *Klaproth* den Rutil als das Oxyd eines neuen Elementes, welches er als Titan bezeichnete und dessen Identität mit dem Manachin bald erwiesen wurde.

Erkl. 1681. Das Titan gehört zu den selten vorkommenden Elementen und findet sich nur in Verbindungen. Als solche seien die Mineralien Rutil, Brookit (sprich Brukit) und Anatas erwähnt, welche sämmtlich aus Titandioxyd = TiO_2 bestehen und sich hauptsächlich hinsichtlich ihrer Kristallform unterscheiden, ferner die als Titaneisen bezeichneten Mineralien, welche teils der Formel = $FeTiO_3$ entsprechen, teils wechselnde Gemische von $FeTiO_3 + Fe_2O_3$ darstellen. Spuren von Titan sind schliesslich weit verbreitet in vielen anderen Mineralien nachgewiesen, unter anderem enthält der Magneteisenstein meist etwas Titan, welches bei der Verwendung des genannten Erzes in der Eisenindustrie aus diesem Grunde häufig in dem Roheisen und in der Hochofenschlacke angetroffen wird.

126). Ueber die Verbindungen des Titans.

Frage 314. Was ist über die wichtigsten Titanverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und ihrer Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden Titanverbindungen [1]):

a). Titandioxyd . = TiO_2,
b). Titantetrahydrat = $Ti(OH)_4$,
c). Titandihydrat . = $TiO(OH)_2$,
d). Titantetrachlorid = $TiCl_4$.

1). Das **Titandioxyd** oder Titansäureanhydrid = TiO_2, welches in mehr oder weniger reiner Form natürlich als Rutil, Brookit, Anatas vorkommt, lässt sich beim Erhitzen des Titantetrahydrats und Titandihydrats entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Titantetrahydrat}}{Ti(OH)_4} = \underset{\text{Titandioxyd}}{TiO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Titandihydrat}}{TiO(OH)_2} = \underset{\text{Titandioxyd}}{TiO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

darstellen. So gewonnen bildet dasselbe ein weisses amorphes Pulver, welches unschmelzbar ist und höchstens bei Weissglut etwas dichteres Gefüge annimmt. In Säuren ist es fast unlöslich, nur von Fluorwasserstoffsäure wird es als Titantetrafluorid gelöst, beim Schmelzen mit Alkalien bildet es Titanate. Kristallisiert wird es gleichfalls auf künstlichem Wege dargestellt, wenn Kaliumtitanfluorid im Waserdampf bei Gegenwart von etwas Salzsäuregas geglüht wird. Die Umsetzung findet hierbei im Sinne der Gleichung statt:

$$\underset{\text{Kaliumtitanfluorid}}{K_2TiFl_6} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Titandioxyd}}{TiO_2} + \underset{\text{Kaliumfluorid}}{2KFl} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{4HFl}$$

und das so dargestellte Dioxyd besitzt eine nach der angewandten Temperatur verschiedene Kristallform, d. h. unterhalb 860° entsteht Anatas, bei 860—1040 Brookit und bei roter Weissglut Rutil.

2). Das **Titantetrahydrat** [2]) oder die Orthotitansäure = $Ti(OH)_4$ wird am

---

[1]) Siehe die Erkl. 1682 und 1683.
[2]) „ Erkl. 1684.

Erkl. 1682. Ausser dem Titandioxyd existiert auch ein Titansesquioxyd = Ti_2O_3. Dasselbe wird beim Glühen von Titandioxyd in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten:

$$\underset{\text{Titandioxyd}}{2TiO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Titansesquioxyd}}{Ti_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

und bildet ein schwarzes, in Salzsäure unlösliches, in Schwefelsäure lösliches Pulver.

Erkl. 1683. Die zwischen dem Titan und und Silicium bestehende Aehnlichkeit kommt auch in den Verbindungen beider Elemente zum Ausdruck. Das Titandioxyd entspricht dem Siliciumdioxyd, die Orthotitansäure = $Ti(OH)_4$ und das Titandihydrat = H_2TiO_3 finden ihre Analoga in der Orthokieselsäure = $Si(OH)_4$ bezw. in der Metakieselsäure = H_2SiO_3. Ferner spricht sich die nahe Verwandtschaft in den Polysäuren beider Elemente aus. Die nicht sauerstoffhaltigen Verbindungen der letzteren sind gleichfalls in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlich. So entspricht das Siliciumtetrachlorid dem Titantetrachlorid u. s. w. Aus diesem Grunde wird das Titan auch vielfach zu den Metalloiden gerechnet.

Erkl. 1684. Es ist zu beachten, dass die Hydroxydverbindungen des Titans: das Tetrahydrat = $Ti(OH)_4$ und Dihydrat = $TiO(OH)_2$ oder H_2TiO_3 als Basen und Säuren zugleich chemisch reagieren, worin ein Unterschied zu den entsprechenden Siliciumverbindungen begründet ist, welche hauptsächlich sauren Charakter besitzen, d. h. mit Alkalien lösliche Salze bilden. Wie in der Antwort auf Frage 314 unter 3 angegeben, liefert das Dihydrat bezw, die von ihr sich ableitenden Polykieselsäuren bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ein Salz von der Formel = $TiO(SO_4)$, in welchem die Titansäure als Base auftritt. Das Titandioxyd lässt sich durch Schmelzen mit Alkalien und die Titanhydrate lassen sich beim Behandeln mit Alkalien in sogenannte Titanate verwandeln, wie K_2TiO_3 = Kaliumtitanat, die zwar wenig beständig sind, da sie bereits von vielem Wasser in alkaliärmere Verbindungen ($K_2Ti_3O_7$) verwandelt werden (vergl. Antwort auf Frage 314 unter 2). Zu diesen Titanaten gehören die in der Natur vorkommenden Mineralien: Perowskit = $CaTiO_3$ u. a., welche im Gegensatze zu den Alkalisalzen beständig sind.

Erkl. 1685. Neben dem Titantetrachlorid $= TiCl_4$ verbindet sich das Titan mit Chlor noch zu den folgenden Verbindungen:

a). Titanhexachlorid $= Ti_2Cl_6$

b). Titandichlorid $= Ti_2Cl_4$

Von diesen entsteht das erstere, wenn ein aus dampfförmigem Titantetrachlorid und Wasserdampf bestehendes Gemenge durch glühende Röhren geleitet wird, wobei Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung stattfindet:

$$\underset{\text{Titantetrachlorid}}{2\,TiCl_4} + \underset{\text{Wasser (Dampf)}}{H_2} = \underset{\text{Titantetrachlorid}}{Ti_2Cl_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

Dasselbe bildet glänzende, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Schuppen und zerfällt beim Glühen entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Titanhexachlorid}}{2\,Ti_2Cl_6} = \underset{\text{Titantetrachlorid}}{2\,TiCl_4} + \underset{\text{Titandichlorid}}{Ti_2Cl_4}$$

unter Bildung von flüchtigem Tetrachlorid in Titandichlorid $= Ti_2Cl_4$, welches als schwarzes, bei Luftabschluss sublimierbares Pulver zurückbleibt.

Die Chlorverbindungen des Titans entsprechen völlig denjenigen des Kohlenstoffs (vergl. Antwort auf Frage 485 Bd. I).

Erkl. 1686. Das Titantetrabromid entsteht in analoger Weise wie das Tetrachlorid d. h. beim Glühen eines Gemenges von Titandioxyd und Kohle im Bromdampfe:

$$\underset{\text{Titandioxyd}}{TiO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff (Kohle)}}{2\,C} + \underset{\text{Brom}}{2\,Br_2} = \underset{\text{Titantetrabromid}}{TiBr_4} + \underset{\text{Kohlenstoffmonoxyd}}{2\,CO}$$

Dasselbe ist kristallinisch, gelb von Farbe, schmilzt bei 39° und siedet bei 230°.

Erkl. 1687. Das Titantetrajodid $= TiJ_4$ entsteht bei Rotglut durch direkte Vereinigung von Titan mit Jod und bildet rote glänzende bei 150° schmelzende Oktaeder.

Erkl. 1688. Während Titanfluorid in reiner Form nicht bekannt ist, sind die Titanfluorwasserstoffsäure und deren Salze erhalten worden. Erstere entsteht beim Behandeln von Titandioxyd mit Flusssäure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Titandioxyd}}{TiO_2} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure}}{6\,HFl} = \underset{\text{Titanfluorwasserstoffsäure}}{H_2TiFl_6} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure lassen sich durch Neutralisieren mit Basen bezw. Karbonaten die Titanfluormetalle von der allgemeinen Formel: m_2TiFl_6 abscheiden, von denen besonders das Kaliumtitanfluorid $= K_2TiFl_6$ als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Titans von Wichtigkeit ist.

zweckmässigsten ausgehend vom natürlichen Rutil dargestellt. Man schmilzt zu dem Zwecke das Mineral mit einem Ueberschusse von Pottasche, wobei entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Titandioxyd}}{TiO_2} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kaliumtitanat}}{K_2TiO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Kaliumtitanat $= K_2TiO_3$ gebildet wird. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, um das im Ueberschuss angewandte kohlensaure Kalium zu entfernen, verwandelt sich das titansaure Kalium in ein kaliärmeres Salz gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumtitanat}}{3\,K_2TiO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Kaliumtrititanat}}{K_2Ti_3O_7} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4\,KOH}$$

Versetzt man darauf das als Pulver hinterbleibende Kaliumtrititanat mit Salzsäure, so löst sich ersteres unter Bildung einer löslichen Verbindung und aus der sauren Lösung scheidet Salmiakgeist das gesamte Titan als Tetrahydrat $= Ti(OH)_4$ aus. Dasselbe bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Salz- und Schwefelsäure, sowie von heisser Kali- oder Natronlauge gelöst wird. Beim längeren Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure verliert es ein Molekul Wasser und verwandelt sich in Titandihydrat $= TiO(OH)_2$ gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Titantetrahydrat}}{Ti(OH)_4} = \underset{\text{Titandihydrat}}{TiO(OH)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

3). Das **Titandihydrat** $= TiO(OH)_2$ oder H_2TiO_3 ist als solches wenig beständig, da es schon bei geringer Temperaturerhöhung sich unter Wasserverlust zu Polytitansäuren, welche den Polykieselsäuren analog sind, kondensiert. Diese Polysäuren besitzen keine konstante Zusammensetzung, werden von Salzsäure kaum und von konzentrierter Schwefelsäure erst beim Erhitzen, bis die letztere zu verdampfen anfängt, angegriffen, wobei ein weisses, von Wasser leicht zersetz-

Die Titanfluormetalle sind mit den entsprechenden Siliciumfluorverbindungen isomorph.

Erkl. 1689. Von einigem Interesse sind die Verbindungen, welche das Titan mit Stickstoff bezw. mit Stickstoff und Kohlenstoff zu bilden vermag.

a). Stickstofftitan = TiN_2 entsteht beim Erhitzen von Titan in Ammoniakgas und bildet ein dunkelviolettes Pulver.

b). Stickstoffkohlenstofftitan oder Stickstoffcyantitan = Ti_5CN_4 findet sich in Form von kupferglänzenden roten Würfeln in den Hochofenschlacken solcher Fabriken, welche titanhaltige Eisenerze verarbeiten.

bares Pulver hinterbleibt, für welches die Formel = $TiO(SO_4)$ angegeben wird.

4). Das **Titantetrachlorid** = $TiCl_4$ entsteht [1]), ähnlich dem Siliciumtetrachlorid, beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemisch von Titandioxyd und Kohle im Sinne der folgenden Gleichung:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$$

Titandioxyd, Kohlenstoff, Chlor, Titantetrachlorid, Kohlenstoffmonoxyd

Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 136° siedet und an der Luft stark raucht. In Berührung mit wenig Wasser verwandelt es sich in nicht kristallisierende wasserhaltige Verbindungen ($TiCl_4 + 2H_2O, TiCl_4 + 5H_2O$) und von vielem Wasser wird es in der Kälte klar aufgelöst. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung scheiden sich Titandihydrat bezw. Polytitansäuren aus [2]).

[1]) Siehe die Erkl. 1685—1688.
[2]) „ Erkl. 1689.

XVII. Ueber das Tantal.

Symbol = Ta. Atomgewicht = 182. Fünfwertig.

Frage 315. Was ist über das Tantal und seine Verbindungen bemerkenswert?

Antwort. Das **Tantal** [1]) konnte bislang in reiner Form nicht isoliert werden, da die sonst üblichen zur Darstellung der Metalle angewandten Methoden bei den Tantalverbindungen das Element nicht in reiner Form liefern. So lassen sich die Tantaloxyde mit Kohle nicht vollständig reduzieren und, wenn man das Kalium- oder Natriumtantalfluorid mit Kalium oder Natrium erhitzt, so resultieren stets Legierungen von Tantal mit Kalium bezw. Natrium.

Für die Darstellung der Verbindungen des Tantals verwendet man die in der Natur vorkommenden sog. Tantalite [2]), welche neben dem Elemente Tantal das diesem sehr ähnliche Niob enthalten z. B.

[1]) Siehe Erkl. 1690.
[2]) „ „ 1691.

Erkl. 1690. An der Entdeckung des Tantals sind verschiedene Chemiker beteiligt. Nachdem im Jahre 1801 *Hatchett* in einem nordamerikanischen Mineral das einer Säure ähnliche Oxyd eines neuen — Columbium genannten — Elementes aufgefunden hatte, erkannte *Ekeberg* in den von Finnland bezw. Schweden stammenden Mineralien: Tantalit und Yttrotantalit ein neues Metall, dessen Existenz später von *Klaproth* bestätigt wurde, welcher dasselbe als Tantal bezeichnete. *Wollaston* bewies 1809 die Identität des letzteren mit dem oben erwähnten Columbium.

Erkl. 1691. Das Tantal findet sich stets neben dem Niob; beide zeigen in ihren Verbindungen übereinstimmende Eigenschaften, so dass die Trennung derselben mit den grössten Schwierigkeiten verbunden war. Im Hinblick

auf das qualvolle Los des Tantalus und der Niobe werden diese Elemente benannt.

Hauptsächlich finden sich das Tantal und Niob in den nordischen nur selten vorkommenden Tantaliten und Columbiten, welche vorwiegend aus den Verbindungen: $Fe(TaO_3)_2$ bezw. $Fe(NbO_3)_2$ bestehen, daneben aber auch andere Metalle wie Mangan, Zinn u. s. w. enthalten.

Erkl. 1692. Beim Erhitzen der Pentoxyde des Tantals und Niobs mit Flusssäure finden folgende Umsetzungen statt:

$$Ta_2O_5 + 10HFl = 2TaFl_5 + 5H_2O$$

Tantalpentoxyd, Fluorwasserstoffsäure, Tantalpentafluorid, Wasser

$$Nb_2O_5 + 10HFl = 2NbFl_5 + 5H_2O$$

Niobpentoxyd, Fluorwasserstoffsäure, Niobpentafluorid, Wasser

Erkl. 1693. Die Bildung von Kaliumtantalfluorid bezw. Kaliumniobfluorid beim Vermischen der flusssauren Lösungen des Tantal- und Niobpentafluorids mit Fluorkalium erfolgt im Sinne der Gleichungen:

$$TaFl_5 + 2KFl = K_2TaFl_7$$

Tantalpentafluorid, Fluorkalium, Kaliumtantalfluorid

$$NbFl_5 + 2KFl = K_2NbFl_7$$

Niobpentafluorid, Fluorkalium, Kaliumniobfluorid

Erkl. 1694. Aus dem Kaliumtantalfluorid entsteht durch Destillation mit Schwefelsäure das Tantalpentoxyd entsprechend der Gleichung:

$$2K_2TaFl_7 + 4H_2SO_4 + 5H_2O = Ta_2O_5 + 4KHSO_4 + 14HFl$$

Kaliumtantalfluorid, Schwefelsäure, Wasser, Tantalpentoxyd, Saures schwefelsaures Kalium, Fluorwasserstoffsäure

Erkl. 1695. Das Tantalpentoxyd $= Ta_2O_5$ wird auch als Tantalsäureanhydrid bezeichnet, weil dasselbe beim Schmelzen mit Alkalien im Ueberschusse Alkalisalze liefert:

$$3Ta_2O_5 + 8KOH = K_8Ta_6O_{19} + 4H_2O$$

Tantalpentoxyd, Kaliumhydrat, Kaliumtantalat, Wasser

Die so entstandenen Tantalate erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung unter Bildung einfacherer Salze, welche den Metaphosphaten entsprechen:

einen Tantalit, welcher ein Gemenge von $Fe(TaO_3)_2 + Fe(NbO_3)_2$ darstellt. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium erhält man entsprechend der Gleichungen:

$$Fe(TaO_3)_2 + Fe(NbO_3)_2 + 4HKSO_4 = 2K_2SO_4 + 2FeSO_4 + Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + 2H_2O$$

Tantalit, Saures schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat, Ferrosulfat, Tantalpentoxyd, Niobpentoxyd, Wasser

ein Gemenge von Tantalpentoxyd und Niobpentoxyd neben Kalium- und Ferrosulfat. Letztere zwei Salze werden dem Reaktionsprodukte mittelst heissen Wassers entzogen. Es hinterbleibt das Gemisch der beiden Pentoxyde, welche in Platingefässen mit Flusssäure erwärmt werden, wobei die entsprechenden Pentafluoride: $TaFl_5$ und $NbFl_5$ entstehen [1]). Auf Zusatz von Kaliumfluorid zu der fluorwasserstoffsauren Lösung jener Oxyde scheidet sich infolge seiner geringen Löslichkeit das hierbei gebildete Kaliumtantalfluorid [2]) $= K_2TaFl_7$ aus, während die entsprechende Niobverbindung $= K_2NbFl_7$ gelöst bleibt. Aus dem Kaliumtantalfluorid gewinnt [3]) man schliesslich durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure das Tantalpentoxyd [4]) in reiner Form, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Tantalverbindungen dient, unter denen nur das **Tantalpentachlorid** $= TaCl_5$ von Interesse ist.

Dieses **Pentachlorid** $= TaCl_5$ entsteht leicht, wenn Tantalpentoxyd gemengt mit Kohlenpulver im Chlorstrome geglüht wird, entsprechend der Gleichung:

$$Ta_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2TaCl_5 + 5CO$$

Tantalpentoxyd, Kohlenstoff (Kohle), Chlor, Tantalpentachlorid, Kohlenstoffmonoxyd

---

[1]) Siehe Erkl. 1692.
[2]) „ „ 1693.
[3]) „ „ 1694.
[4]) „ „ 1695.

$K_8Ta_6O_{19} + 2H_2O = 6KTaO_3 + 2KOH +$ H_2O

Metatantalsaures Kalium, Kaliumhydroxyd, Wasser

Erkl. 1696. Die sonstigen noch bekannten Verbindungen des Tantals haben keinerlei Bedeutung.

Dasselbe besitzt gelbe Farbe, sublimiert in Nadeln und schmilzt bei 211°. Von Wasser wird es unter Abscheidung von Tantalsäurehydrat $= Ta_2O_5 + 2H_2O$ oder $H_4Ta_2O_7$ zersetzt, neben welchem Salzsäure entsteht [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1696.

XVIII. Ueber das Niob oder Niobium.

Symbol = Nb. Atomgewicht = 94. Fünfwertig.

Frage 316. Was ist über das Niobium und seine Verbindungen anzuführen?

Antwort. Das Niobium [1]), welches gleich dem Tantal in freiem Zustande nicht bekannt ist, ist dem letztgenannten Elemente in seinen Verbindungen sehr ähnlich.

Diese stellt man in analoger Weise dar wie diejenigen des Tantals d. h. man dampft die nach der Antwort auf Frage 315 erhaltene Lösung von Kaliumniobfluorid $= K_2NbFl_7$ ein, bis sich das Doppelsalz abscheidet und zersetzt dieses mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei neben saurem Kaliumsulfat und Fluorwasserstoffsäure reines Niobpentoxyd [2]) entsteht:

$$2K_2NbFl_7 + 4H_2SO_4 + 5H_2O = Nb_2O_5 + 14HFl + 4KHSO_4$$

Kaliumniobfluorid, Schwefelsäure, Wasser, Niobpentoxyd, Fluorwasserstoffsäure, Saures Kaliumsulfat

Aus dem **Niobpentoxyd** [3]) $= Nb_2O_5$ gewinnt man schliesslich durch Glühen mit Kohle im Chlorstrome das **Niobpentachlorid** [3]) $= NbCl_5$, welches die Fünfwertigkeit des Niobiums beweist [4]).

[1]) Siehe Erkl. 1697.
[2]) „ „ 1698.
[3]) „ „ 1699.
[4]) „ „ 1700.

Erkl. 1697. Die Entdeckung des Niobs steht in naher Beziehung zu derjenigen des Tantals; dasselbe ist zuerst von *Blomstrand* — jedoch nicht völlig rein — isoliert, da es stets wasserstoffhaltig sich erwies, indem Wasserstoff zur Reduktion des Oxyds verwandt wurde und dieser dem Metalle beigemischt bleibt.

Erkl. 1698. Das Niobpentoxyd oder Niobsäureanhydrid $= Nb_2O_5$ liefert beim Schmelzen mit Alkalien gleichfalls Salze von komplizierten Säuren, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften denjenigen des Tantals entsprechen.

Erkl. 1699. Von den Verbindungen seien das Niobpentafluorid $= NbFl_5$ erwähnt, welches mit 2 Molekulen Fluorkalium das leicht lösliche Doppelfluorid $= K_2NbFl_7$ bildet.

Erkl. 1700. Ausser dem Niobpentoxyd, existiert auch ein Niobtetroxyd $= Nb_2O_4$, welches beim mehrstündigen Glühen von Pentoxyd im Wasserstoffstrome entsteht. Die entsprechende Tantalverbindung $= Ta_2O_4$ wird auf gleichem Wege erhalten und besitzt dieselben Eigenschaften.

XIX. Ueber das Wolfram.

Symbol = W. Atomgewicht = 184. Sechswertig.

Frage 317. Wie wird das Wolfram im metallischen Zustande gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Antwort. Das Wolfram = W wird allgemein durch Glühen seiner Oxyde oder seiner Halogenverbindungen im Wasserstoffstrome gewonnen.[1]) Aus dem sogenannten Wolframsäureanhydrid = WO_3 entsteht dasselbe hierbei gemäss der Gleichung:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Wolframsäureanhydrid, Wasserstoff, Wolfram, Wasser

und das Wolframhexachlorid wird bei dem gleichen Prozesse im Sinne der Gleichung:

$$WCl_6 + 3H_2 = W + 6HCl$$

Wolframhexachlorid, Wasserstoff, Wolfram, Chlorwasserstoff

zu metallischem Wolfram reduziert.

Letzteres bildet entweder stahlgraue Blättchen oder ein schwarzes Pulver und besitzt das spezifische Gewicht 19,1. Hinsichtlich seiner Farbe und seines Glanzes gleicht es dem Eisen, ist jedoch weit härter als dieses, da es Glas zu ritzen vermag. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in feinverteilter Form bei Luftzutritt zum Rotglühen erhitzt, verbrennt es unter Sauerstoffaufnahme zu Wolframsäureanhydrid gemäss der Gleichung:

$$2W + 3O_2 = 2WO_3$$

Wolfram, Sauerstoff, Wolframsäureanhydrid

In der Kälte wird dasselbe von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen; beim Erhitzen[2]) mit genannten Säuren verwandelt es sich in Wolframsäureanhydrid. Von konzentrierter heisser Kalilauge wird es entsprechend der Gleichung:

Erkl. 1701. Im Jahre 1781 fand *Scheele*, dass in dem „Tungstein“ genannten schwedischen Minerale eine neue Säure enthalten war, welche derselbe nach dem Mineral als Tungsteinsäure bezeichnete. Vier Jahre später wurde die gleiche Säure von anderen Chemikern in einem anderen Minerale (Wolfram oder Wolframit) aufgefunden und von letzteren das Metall dieser Säure zuerst dargestellt, welches den Namen Wolfram erhielt, während fortan das Mineral Wolframit benannt wurde. Die Bezeichnung Wolfram für das neue Metall wurde in Deutschland allgemein adoptiert, obgleich in Beziehung zum eigentlichen Entdecker auch der Name: Scheel (für das Metall) in Vorschlag gebracht worden war. Die Franzosen nennen das Metall Tungstène, die Engländer Tungsten, welche Bezeichnungen auf das Mineral Tungstein zurückzuführen sind, in dem *Scheele* zuerst das Vorhandensein einer neuen Säure (Oxyd des Wolframs) erkannt hatte.

Erkl. 1702. Das Wolfram kommt in der Natur nur selten vor, nie gediegen, sondern in Form von Oxyden oder Salzen. Zu letzteren gehören der Tungstein, welcher auch Scheelit heisst und wolframsaures Calcium = $CaWO_4$ darstellt, der Wolframit, welcher aus wechselnden Mengen von wolframsauren Eisenoxydul ($FeWO_4$) und wolframsaurem Manganoxydul ($MnWO_4$) besteht. Letsteres Mineral bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Wolframs und seiner Verbindungen.

Erkl. 1703. Beim Glühen von metallischem Wolfram im Chlorstrome verwandelt es sich in Wolframhexachlorid (vgl. Antw. auf Frage 318 unter 5).

Erkl. 1704. Die technische Verwendung des metallischen Wolframs bei der Fabrikation gewisser Stahlsorten ist darauf zurückzuführen, dass dasselbe die Fähigkeit besitzt, sich mit dem Eisen zu legieren und dadurch diesem eine bedeutende Härte und Festigkeit zu verleihen. Derartiges Wolframeisen wird entweder durch Zusammenschmelzen von Eisen mit metallischem Wolfram oder Wolframsäureanhydrid

[1]) Siehe die Erkl. 1701 und 1702.
[2]) „ Erkl. 1703.

oder auch Wolframit, dem am häufigsten vorkommenden Wolframmineral, gewonnen. Bei Verwendung der beiden letztgenannten Mineralien bewirkt der in dem Eisen enthaltene Kohlenstoff Reduktion des Wolframsäureanhydrids bezw. Wolframits zu Metall, das sich dann mit dem Eisen legiert.

Der Wolframstahl dient hauptsächlich zur Herstellung besonders harter Werkzeuge und bestimmter Sorten von Magneten.

$$W + 4KOH + 2HOH = K_2WO_4 + 2KOH + 3H_2$$

Wolfram, Kaliumhydroyd, Wasser, Wolframsaures Kalium, Kaliumhydroxyd, Wasserstoff

unter Wasserstoffentwicklung als wolframsaures Kalium = K_2WO_4 gelöst. Mit mëtallischem Eisen vermag es Legierungen zu bilden.

Das metallische Wolfram findet in der Stahlfabrikation zur Herstellung des sogenannten Wolframstahls vielfache Verwendung.[1])

[1]) Siehe Erkl. 1704.

127). Ueber die Verbindungen des Wolframs.

Frage 318. Was ist über die wichtigeren Wolframverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

Erkl. 1705. Ausser dem Wolframtetroxyd = WO_2 und dem Wolframsäureanhydrid = WO_3 existieren noch Oxyde, welche aus einem Gemische dieser beiden bestehen, wie

$$W_2O_5 = WO_2 + WO_3,$$
$$W_3O_8 = WO_2 + 2WO_3,$$
$$W_4O_{11} = WO_2 + 3WO_3.$$

Die ersteren beiden entstehen unter anderem beim Erhitzen von Wolframsäureanhydrid im Wasserstoffstrome auf ca. 250°, während das letztere beim Glühen des Anhydrids im Kohlenoxydstrom erhalten wird. Die genannten Oxyde sind durch ihre blaue Farbe ausgezeichnet.

Erkl. 1706. Den beiden Sauerstoffverbindungen des Wolframs, dem Wolframtetroxyd (WO_2) und Wolframsäureanhydrid (WO_3) entsprechen auch zwei Schwefelverbindungen: Wolframdisulfid = WS_2 und Wolframtrisulfid = WS_3. Letzteres entsteht beim Sättigen der Lösungen von wolframsauren Salzen z B. wolframsaurem Kalium = K_2WO_4 mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen der so erhaltenen Kaliumthiowolframatlösung mit Salzsäure entden Gleichungen:

$$K_2WO_4 + 4H_2S = K_2WS_4 + 4H_2O$$

Kalium-wolframat, Schwefel-wasserstoff, Kaliumthio-wolframat, Wasser

Antwort. Die folgenden Wolframverbindungen[1]) sind von Wichtigkeit:

a). Wolframtetroxyd = WO_2
b). Wolframsäureanhydrid = WO_3
c). Wolframsäure = H_2WO_4
d). Wolframpentachlorid = WCl_5
e). Wolframhexachlorid = WCl_6

1). Das **Wolframtetroxyd** = WO_2 entsteht beim Ueberleiten von Wasserstoff über schwach glühendes Wolframsäureanhydrid entsprechend der Gleichung:

$$WO_3 + H_2 = WO_2 + H_2O$$

Wolframsäureanhydrid, Wasserstoff, Wolframtetroxyd, Wasser

und bildet ein braunes, meist kristallinisches Pulver, welches von Wasser und Säuren nicht gelöst wird, an der Luft entzündet, langsam zu Wolframsäureanhydrid verglimmt.

2). Das **Wolframsäureanhydrid** = WO_3 wird am einfachsten durch Zusatz von Salpetersäure zu den heissen wässrigen Lösungen der wolframsauren Salze gewonnen.[2])

[1]) Siehe die Erkl. 1705, 1706 und 1707.
[2]) „ Erkl. 1708.

$$K_2WS_4 + 2HCl = WS_3 + 2KCl + H_2S$$

Kaliumthiowolframat — Chlorwasserstoff (Salzsäure) — Wolframtrisulfid — Chlorkalium — Schwefelwasserstoff

Das Trisulfid bildet in trockenem Zustande ein braunes Pulver uud verwandelt sich beim Glühen unter Luftabschluss in Di- oder Tetrasulfid:

$$2WS_3 = 2WS_2 + 2S$$

Wolframtrisulfid — Wolframdisulfid — Schwefel

Erkl. 1707. Das Wolfram vermag ferner Verbindungen mit Stickstoff und Phosphor zu bilden.

Erkl. 1708. Um aus Wolframit = $FeWO_4 + MnWO_4$ Wolframsäureanhydrid darzustellen, kocht man ersteren in fein gepulvertem Zustande wiederholt mit Königswasser aus, wobei durch die Wirkung des frei werdenden Chlors und des Chlorwasserstoffs für den eisenhaltigen Bestandteil und in analoger Weise für den manganhaltigen Bestandteil Umsetzung im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

$$2FeWO_4 + 4HCl + 2Cl = 2WO_3 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$$

Wolframsaures Eisen — Chlorwasserstoff — Chlor — Wolframsäureanhydrid — Eisenhexachlorid — Wasser

Neben löslichem Eisenchlorid bildet sich unlösliches Wolframsäureanhydrid. Letzteres wird in Salmiakgeist heiss gelöst, wobei erdige Bestandteile zurückbleiben, während entsprechend der Gleichung:

$$WO_3 + 2(NH_3 + H_2O) = (NH_4)_2WO_4 + H_2O$$

Wolframsäureanhydrid — Salmiakgeist — Wolframsaures Ammon — Wasser

Lösung des Wolframsäureanhydrids erfolgt.

Hierauf wird die Lösung des wolframsauren Ammons zur Trockne verdampft und das trockne Ammonsalz dann geglüht, wobei unter Entweichen von Ammoniak und Wasser reines Wolframsäureanhydrid gewonnen wird:

$$(NH_4)_2WO_4 = WO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Wolframsaures Ammon — Wolframsäureanhydrid — Ammoniak — Wasser

Erkl. 1709. Wolframsaure Salze bilden sich aus dem Wolframsäureanhydrid beim Zusammenschmelzen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten entsprechend der Gleichung:

$$WO_3 + 2NaOH = Na_2WO_4 + H_2O$$

Wolframsäureanhydrid — Natriumhydroxyd — Wolframsaures Natrium — Wasser

$$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2$$

Wolframsäureanhydrid — Kohlensaures Natrium — Wolframsaures Natrium — Kohlendioxyd

Aus einer solchen von wolframsaurem Natrium entsteht es hiebei im Sinne der Gleichung:

$$Na_2WO_4 + 2HNO_3 = WO_3 + 2NaNO_3 + H_2O$$

Wolframsaures Natrium — Salpetersäure — Wolframsäureanhydrid — Salpetersaures Natrium — Wasser

Dasselbe scheidet sich als gelber, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag aus. Von Alkalilaugen, auch Salmiakgeist, wird es erst in der Wärme und bei starker Konzentration der angewandten Laugen gelöst unter Bildung von wolframsauren Salzen[1]), welche auch beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit kohlensauren Alkalien oder Alkalihydroxyden entstehen. Wird es mit Borax = $Na_2B_4O_7$ zusammengeschmolzen, so löst es sich in der heissen geschmolzenen Masse, scheidet sich aber beim Erkalten in rhombischen Tafeln aus, welche leicht von dem Borax getrennt werden können. Beim Glühen im Wasserstoffstrome verwandelt[2]) es sich entsprechend der angewandten Temperatur zunächst in blaues Wolframoxyd = W_2O_5, dann in Wolframtetroxyd = WO_2 und zuletzt in metallisches Wolfram entsprechend den Gleichungen:

$$2WO_3 + H_2 = W_2O_5 + H_2O$$

Wolframsäureanhydrid — Wasserstoff — Sog. blaues Wolframoxyd — Wasser

$$WO_3 + H_2 = WO_2 + H_2O$$

Wolframsäureanhydrid — Wasserstoff — Wolframtetroxyd — Wasser

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Wolframsäure- — Wasserstoff — Wolfram — Wasser

3). Die **Wolframsäure** = H_2WO_4 lässt sich am praktischsten aus den wolframsauren Salzen[3]) darstellen z. B. aus dem wolframsauren Kalium = K_2WO_4, wenn

[1]) Siehe Erkl. 1709.
[2]) „ „ 1710.
[3]) „ „ 1711.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, das **beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

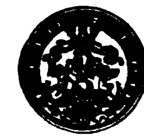
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

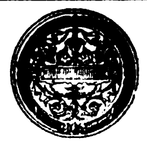
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

V X 2 ?

1125. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1124. — Seite 513—528.

AUG 18 1892





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strafsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1124. — Seite 513—528.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches zur Seite steht**, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc.** und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere Anzahl** der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der **reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen **selbständigen Kapiteln angeordnet** — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten Aufgaben** beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord.**, gleichberechtigten **höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten**, gewerbliche **Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen**, etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust, Liebe** und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer, Frankfurt a. M.** Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1710. Das Wolframsäureanhydrid = WO_3 wird in das an seiner blauen Farbe leicht kenntliche Wolframoxyd = W_2O_5 auch beim Behandeln mit Zink und Salzsäure übergeführt. Diese Reaktion, welche im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Wolframsäureanhydrid}}{2WO_3} + \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Salzsäure)}}{2HCl} = \underset{\text{Sog. blaues Wolframoxyd}}{W_2O_5} + \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erfolgt, wird vielfach zum schnellen Nachweise von Wolfram resp. dessen Verbindungen benutzt.

Erkl. 1711. Die Alkalisalze der Wolframsäure = H_2WO_4 sind in Wasser löslich, die Wolframsalze der alkalischen Erden, Erd- und Schwermetalle sind dagegen im Wasser, selbst schwach saurem Wasser unlöslich. Von ersteren findet das Natriumwolframat = $Na_2WO_4 + 2H_2O$ technische Verwendung, da es Geweben, welche mit seinen Lösungen imprägniert und darauf getrocknet sind, die Fähigkeit des Verbrennens mit Flamme nimmt, so dass derartig imprägnierte Stoffe nur langsam verglimmen.

Aus den Alkaliwolframaten lassen sich die wolframsauren Salze der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle in einfacher Weise durch doppelte Umsetzung gewinnen:

$$\underset{\text{Wolframsaures Natrium}}{Na_2WO_4} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} = \underset{\text{Wolframsaures Calcium}}{CaWO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

Erkl. 1712. Für die Wolframsäure (H_2WO_4) und deren Salze ist die Eigenschaft charakteristisch, sogenannte Polywolframsäuren oder Polywolframate zu bilden, welche den Polychromsäuren bezw. Polychromaten analog sind. (Vgl. Erkl. 1379).

Wie in der Antwort auf Frage 318 unter 3 bereits erwähnt, geht die Wolframsäure = H_2WO_4 bei 100° in sogenannte Diwolframsäure = $H_2W_2O_7$ oder $2(H_2WO_4) - H_2O$ über. Die wässrigen Lösungen der wolframsauren Alkalisalze erleiden in Berührung mit Säuren gleichfalls Zersetzung unter Bildung von diwolframsaurem Salz, das aber weiter in das sehr beständige heptawolframsaure Salz = $Na_6W_7O_{24} + H_2O$ übergeht. Letzteres Salz kommt als zweifach wolframsaures Salz in den Handel.

Erkl. 1713. Die Salze der Metawolframsäure = $H_2W_4O_{13}$ = $4H_2WO_4 - 3H_2O$ entstehen unter anderem beim Kochen der Lösungen von monowolframsauren Salzen mit Wolframsäure (H_2WO_4), bis die Farbe der letzteren verschwunden ist, gemäss der Gleichung:

dessen wässrige Lösung in der Kälte mit Salpetersäure versetzt und die entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wolframsaures Kalium}}{K_2WO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Sog. tetrahydrische Wolframsäure}}{H_4WO_5} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{2KNO_3}$$

zunächst entstehende sog. tetrahydrische Wolframsäure = H_4WO_5 oder $WO(OH)_4$ über Schwefelsäure in einem Exsikkator einige Zeit stehen gelassen wird, wobei unter Austritt von Wasser gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Sog. tetrahydrische Wolframsäure}}{H_4WO_5} = \underset{\text{Wolframsäure}}{H_2WO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

die Wolframsäure = H_2WO_4 erhalten wird. Letztere besitzt gelbe Farbe und verwandelt sich schon beim Erwärmen gegen 100° in gelbe sog. Diwolframsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wolframsäure}}{2H_2WO_4} = \underset{\text{Sog. Diwolframsäure}}{H_2W_2O_7} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Bei höherer Temperatur entsteht unter weiterer Abgabe von Wasser Wolframsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Wolframsäure}}{H_2WO_4} = \underset{\text{Wolframsäureanhydrid}}{WO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Wichtiger als die Wolframsäure (H_2WO_4) selbst sind die von derselben sich ableitenden wolframsauren Salze, die sog. Wolframate.[1])

4). Das **Wolframpentachlorid**[2]) = WCl_5 wird am einfachsten erhalten, wenn Wolframhexachlorid = WCl_6 im Kohlendioxydstrome destilliert wird, wobei letzteres im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Wolframhexachlorid}}{2WCl_6} = \underset{\text{Wolframpentachlorid}}{2WCl_5} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

---

[1]) Siehe die Erkl. 1712, 1713, 1714 u. 1715.
[2]) „ Erkl. 1716.

$$Na_2WO_4 + 3H_2WO_4 = Na_2W_4O_{13} + 3H_2O$$

Wolframsaures Natrium — Wolframsäure — Metawolframsaures Natrium — Wasser

Erkl. 1714. Unter dem allgemeinen Namen: Wolframbronze fasst man eine Reihe wolframsaurer Salze wie $K_2W_3O_9$ und $K_2W_4O_{12}$ zusammen, welche bei der Reduktion von wolframsauren Salzen durch Zinn etc. bei Schmelztemperatur entstehen.

Erkl. 1715. Erwähnt sei, dass von der Wolframsäure auch sogenannte Säurechloride und Säurebromide existieren, wie

Wolframoxydichlorid	=	WO_2Cl_2
Wolframoxytetrachlorid	=	$WOCl_4$
Wolframoxydibromid	=	WO_2Br_2
Wolframoxytetrabromid	=	$WOBr_4$

Erkl. 1716. Ausser dem Pentachloride und Hexachloride sind auch ein Dichlorid = WCl_2 und ein Tetachlorid = WCl_4 bekannt. Letzteres bildet sich beim schwachen Glühen von Wolframpenta- oder hexachlorid im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom, ersteres beim stärkeren Glühen der genannten Chloride im gleichen Gasstrom. Das Wolframpentachlorid löst sich in Schwefelkohlenstoff mit tiefblauer Farbe, während das Hexachlorid von diesem Lösungsmittel mit braunrother Farbe aufgenommen wird.

Erkl. 1717. Zu erwähnen ist noch, dass die Wolframsäure sich leicht mit anderen Säuren, wie Phosphor-, Arsen-, Bor- und Kieselsäure zu vereinigen vermag, wobei Doppelverbindungen entstehen, welche Phosphorwolframsäuren, Arsenwolframsäuren, Borwolframsäuren bezw. Kieselwolframsäuren bezeichnet werden, aber nur theoretisches Interesse besitzen.

unter Abgabe von Chlor in das Pentachlorid übergeführt wird.

Dasselbe bildet eine schwarze, nadelförmige Masse, welche bei 248° schmilzt und bei 275° siedet. An der Luft zieht es begierig Wasser an, indem es sich langsam mit einer grünen Schicht überzieht, während es von Wasser unter Zischen in sog. blaues Oxyd = W_2O_5 verwandelt wird:

$$2\,WCl_5 + 5\,H_2O = W_2O_5 + 10\,HCl$$

Wolframpentachlorid — Wasser — Sog. blaues Wolframoxyd — Chlorwasserstoff

5). Das **Wolframhexachlorid** = WCl_6, welches beim Glühen von metallischem Wolfram im Chlorstrome erhalten wird, bildet eine kristallinische Masse von schwarzvioletter Farbe, schmilzt bei 275° und siedet gegen 345°. In ganz reiner Form wird es beim Aufbewahren an der Luft und in Berührung mit kaltem Wasser nicht verändert; beim Kochen mit Wasser liefert es unter Entwickelung von Chlorwasserstoff Wolframsäureanhydrid gemäss der Gleichung:

$$WCl_6 + 3\,H_2O = WO_3 + 6\,HCl$$

Wolframhexachlorid — Wasser — Wolframsäureanhydrid — Chlorwasserstoff

XX. Ueber das Molybdän.

Symbol = Mo. Atomgewicht = 95,5. Sechswertig.

Ueber das metallische Molybdän.

Frage 319. Was ist über die Gewinnung und das chemische Verhalten des metallischen Molybdäns zu bemerken?

Erkl. 1718. In dem Molybdänglanz, welcher früher Wasserblei genannt und wegen seines Aussehens vielfach mit Graphit verwechselt wurde, entdeckte *Scheele* im Jahre 1778 eine nach seiner Bezeichnung „säuerliche Erde“, aus welcher vier Jahre später *Hjelm* das Metall darstellte. Letztere wurde nach μολυβδαινα = molybdaina, der griechischen Bezeichnung für Graphit, Molybdän genannt.

Antwort. Das Molybdän = Mo, welches dem Wolfram sehr ähnlich ist, wird, wie dieses, durch Glühen seiner Chloride oder Oxyde im Wasserstoffstrome erhalten.[1])

Dasselbe stellt ein silberweisses Metall dar vom spezifischen Gewichte 8,6. An Härte übertrifft es den Topas und schmilzt schwerer als Platin. An der Luft wird

[1]) Siehe die Erkl. 1718, 1719 und 1720.

Erkl. 1719. In der Natur findet sich das Molybdän nicht häufig. Gediegen kommt dasselbe nicht vor. Es bildet einen Bestandteil der Mineralien: Molybdänglanz = MoS_2, Gelbbleierz = $PbMoO_4$ u. a. und ist auch in verschiedenen Eisenerzen aufgefunden.

Erkl. 1720. Der Molybdänglanz = MoS_2 bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Molybdäns und seiner Verbindungen. Derselbe wird zunächst durch Rösten an der Luft in Molybdäntrioxyd = MoO_3 übergeführt, dieses in Salmiakgeist gelöst und das beim Eindampfen der filtrierten Lösung hinterbleibende molybdänsaure Ammon = $(NH_4)_2MoO_4$ vorsichtig erhitzt, wobei reines Molybdäntrioxyd zurückbleibt.

es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; erst beim Erhitzen bis zum beginnenden Glühen unter Luftzutritt oxydiert es sich unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff zu Molybdäntrioxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Molybdän}}{2\,Mo} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} = \underset{\text{Molybdäntrioxyd}}{2\,MoO_3}$$

Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es nicht verändert, während es von konzentrierter Schwefelsäure und von Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Verbindungen entstehen, welche nicht näher untersucht sind. Von wenig Salpetersäure wird es zu unlöslichem Molybdäntrioxyd oxydiert. Von Alkalien, selbst schmelzenden, wird es kaum verändert. Eine technische Verwendung findet das Molybdän nicht.

---

128). Ueber die Verbindungen des Molybdäns.

Frage 320. Was ist über die wichtigeren Molybdänverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

Erkl. 1721. Auch ein Molybdänmonoxyd = MoO soll existieren. Ausser diesem und dem Di- und Trioxyd sind ein Molybdänsesquioxyd = Mo_2O_3 und ein der Formel $Mo_3O_8 = MoO_2 + MoO_3$ entsprechendes Oxyd bekannt.

Das Molybdänmonoxyd ist nicht näher untersucht.

Das Sesquioxyd = Mo_2O_3 lässt sich leicht durch Reduktion von Molybdänsäure gewinnen. Zu diesem Zwecke wird die konzentrierte Lösung eines molybdänsauren Salzes mit Salzsäure übersättigt und in die so entstehende Flüssigkeit Zink eingetragen. Die Lösung färbt sich vorübergehend erst blau, hiernach grün, braunroth, zuletzt bleibend gelb, indem verschiedene niedere Sauerstoffverbindungen entstehen, welche die Färbungen bedingen, zuletzt aber in Molybdäntrichlorid = $MoCl_3$ übergeführt werden, neben welchem Zinkchlorid in Lösung ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Salmiakgeist wird das Sesquioxyd in wasserhaltiger Form gefällt und durch Trocknen im Vakuum dieses in das wasserfreie, schwarze Sesquioxyd verwandelt.

Das Oxyd von der Formel = Mo_3O_8 ist am einfachsten durch Erwärmen von Molybdänsäurelösung mit Molybdän zu erhalten.

Antwort. Von den Verbindungen[1]) des Molybdäns seien nur die folgenden kurz erwähnt:

1). Molybdändioxyd = MoO_2
2). Molybdäntrioxyd = MoO_3
3). Molybdänsäure = H_2MoO_4
4). Molybdäntrichlorid = $MoCl_3$
5). Molybdäntetrachlorid = $MoCl_4$
6). Molybdänpentachlorid = $MoCl_5$.

1). Das **Molybdändioxyd** = MoO_2, welches beim mässigen Glühen von Molybdäntrioxyd im Wasserstoffstrome gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Molybdäntrioxyd}}{MoO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Molybdändioxyd}}{MoO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erhalten wird, bildet ein dunkelbraunes Pulver. Von Salzsäure und Alkalien wird es nicht verändert, durch Salpetersäure wird es dagegen zu Molybdäntrioxyd oxydiert.

2). Das **Molybdäntrioxyd** = MoO_3 entsteht beim Erhitzen von metallischem

---

[1]) Siehe Erkl. 1721.

Erkl. 1722. Im Salmiakgeist löst sich das Molybdäntrioxyd unter Bildung von molybdänsaurem Ammonium entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Molybdänsäureanhydrid}}{MoO_3} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Molybdänsaures Ammon}}{(NH_4)_2MoO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das molybdänsaure Ammon, welches in den Laboratorien vielfach zum Nachweis der Phosphorsäure bezw. der Phosphate benutzt wird, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu den so entstehenden Lösungen in kristallisierter Form aus. Werden die letzteren dagegen eingedampft, so kristallisiert ein Salz von der Zusammensetzung: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ aus. Letzteres leitet sich von der nicht isolierten Säure: $H_6Mo_7O_{24}$ aus, die man sich durch Austritt von 4 Molekulen Wasser aus 7 Molekulen normaler Molybdänsäure entstanden denken kann:

$$H_6Mo_7O_{24} = 7(H_2MoO_4) - 4H_2O.$$

Diese zwei Ammonsalze zersetzen sich beim Erhitzen, indem unter Entweichen von Ammoniak und Wasser Molybdäntrioxyd zurückbleibt, entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Ammonmolybdat}}{(NH_4)_2MoO_4} = \underset{\text{Molybdäntrioxyd}}{MoO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Ammonheptamolybdat}}{(NH_4)_6Mo_7O_{24}} = \underset{\text{Molybdäntrioxyd}}{7MoO_3} + \underset{\text{Ammioniak}}{6NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Erkl. 1723. Als Reagens zum Nachweise von Phosphorsäure bedient man sich einer mittelst Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammonmolybdat, d. h. man löst 1 Gewichtsteil Molybdänsäureanhydrid in 4 Teilen Salmiakgeist, vermischt die so erhaltene Lösung mit 15 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,2 und filtriert nach mehrstündigem Stehen ab.

Giesst man von dieser sogenannten Molybdänflüssigkeit zu einer Phosphorsäure oder Phosphate enthaltenden Lösung, so tritt Gelbfärbung ein und allmählig, schneller bei etwa 40°, fällt ein gelber pulverförmiger Niederschlag von Ammoniumphosphatmolybdat[1]) = $(NH_4)_3PO_4 + 10MoO_3 + 1^1/_2H_2O$ aus; in Salpetersäure ist derselbe unlöslich, in Salmiakgeist dagegen leicht löslich.

Diese Reaktion zum Nachweis von Phosphorsäure ist äusserst empfindlich und in allen Fällen anwendbar; eine Gleichung lässt sich indessen für den Verlauf derselben nicht aufstellen.

Erkl. 1724. Beim Zusammenschmelzen von Molybdäntrioxyd mit kohlensaurem Kalium entsteht gemäss der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 1866, Bd. I.

Molybdän unter Luftzutritt und bildet eine amorphe weisse, in der Hitze gelbe Masse, welche bei Rotglut schmilzt und bei gesteigerter Temperatur destilliert. Von Wasser und Säuren wird es nicht gelöst, in wässerigen Alkalien und Salmiakgeist[1]) löst es sich leicht unter Bildung molybdänsaurer oder polymolybdänsaurer Salze, welche gleichfalls beim Schmelzen von Molybdäntrioxyd mit festen Alkalien oder Alkalikarbonaten sich bilden. Auch mit Säuren (Schwefelsäure, Phosphor- und Kieselsäure) vermag sich dasselbe zu vereinigen.

3). Die **Molybdänsäure** = H_2MoO_4 ist in freiem Zustande durch Vermischen von molybdänsaurem Magnesium mit Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Molybdänsaures Magnesium}}{MgMoO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Molybdänsäure}}{H_2MoO_4} + \underset{\text{Salpetersaures Magnesium}}{Mg(NO_3)_2}$$

erhalten worden und soll in Prismen kristallisieren. Wichtiger sind die Salze der Molybdänsäure, die sog. Molybdate, von denen das Ammonsalz oder Ammonmolybdat = $(NH_4)_2MoO_4$ in den Laboratorien vielfach als Reagens[2]) auf Phosphorsäure benutzt wird.

Die molybdänsauren Alkalisalze entstehen beim Auflösen des Molybdäntrioxyds in Alkalien oder beim Verschmelzen[2]) beider, sind aber mit Ausnahme des Natronsalzes = Na_2MoO_4 nicht kristallisierbar, sondern bilden amorphe durchsichtige Massen; in Wasser sind sie sämtlich leicht löslich.

Ausser diesen normalen Salzen der allgemeinen Formel: m_2MoO_4 existieren noch sog. Polymolybdate, welche sich von Polymolybdänsäuren ableiten.

4). Das **Molybdäntrichlorid** = $MoCl_3$ ist durch Erhitzen von Molybdänpentachlorid im Kohlendioxydstrom auf ca. 250° erhalten worden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung unter Abspaltung von Chlor bildet:

[1]) Siehe Erkl. 1722 und 1723.
[2]) „ „ 1724.

$$MoO_3 + K_2CO_3 = K_2MoO_4 + CO_2$$

Molybdäntrioxyd — Kohlensaures Kalium — Molybdänsaures Kalium — Kohlenstoffdioxyd

monomolybdänsaures Kalium = K_2MoO_4. Aus den so leicht darstellbaren Alkalimolybdaten lassen sich weiter die Salze der alkalischen Erdmetalle und Schwermetalle durch Zusammenschmelzen der Alkalimonomolybdate mit den betreffenden Metallchloriden gewinnen; das Calciummonomolybdat bildet sich z. B. entsprechend der Gleichung:

$$K_2MoO_4 + CaCl_2 = CaMoO_4 + 2KCl$$

Kaliummonomolybdat — Chlorcalcium — Calciummonomolybdat — Chlorkalium

Durch Auswaschen lässt sich das in Wasser unlösliche Calciumsalz leicht von dem Chlorkalium befreien.

Die Monomolybdate verlieren in Gegenwart von Säuren leicht einen Teil des betreffenden Alkalimetalls u. s. w., indem sie in Polymolybdate übergehen. So entsteht auf Zusatz von Salzsäure zu monomolybdänsaurem Kalium (K_2MoO_4) zunächst dimolybdänsaures Kalium entsprechend der Gleichung:

$$2K_2MoO_4 + 2HCl = K_2Mo_2O_7 + 2KCl + H_2O$$

Kaliummonomolybdat — Chlorwasserstoffsäure — Kaliumdimolybdat — Chlorkalium — Wasser

Die so entstehenden Salze der Dimolybdänsäure sind nur wenig beständig und werden schon von Wasser unter Bildung der betreffenden Base, hier Kaliumhydroxyd, in schwerlösliche Trimolybdate verwandelt, wobei folgende Reaktion stattfindet:

$$3K_2Mo_2O_7 + 2H_2O = 2K_2Mo_3O_{10} + 2KOH + H_2O$$

Kaliumdimolybdat — Wasser — Kaliumtrimolybdat — Kaliumhydroxyd — Wasser

Ausserdem existieren noch die Salze der hypothetischen Tetramolybdänsäure, Heptamolybdänsäure, Octomolybdänsäure u. s. w., von welcher die Heptamolybdate immer dann entstehen, wenn Molybdänsäureanhydrid in Alkalien, bezw. Salmiakgeist gelöst und die so erhaltene Lösung zur Trockne verdampft wird.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass die Polymolybdänsäuren den Polychromsäuren sehr ähnlich sind.

Erkl. 1725. Das beim Behandeln von Molybdäntrichlorid = $MoCl_3$ mit Alkalien entstehende Molybdäntrihydrat ist in Säuren löslich.

Erkl. 1726. Ausser dem Molybdäntri-, Molybdäntetra- und Molybdänpentachlorid existieren noch verschiedene sauerstoffhaltige

$$MoCl_5 = MoCl_3 + Cl_2$$

Molybdänpentachlorid — Molybdäntrichlorid — Chlor

Dasselbe stellt ein braunrotes in der Farbe und dem Ansehen dem roten Phosphor ähnliches Pulver dar. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich an der Luft unverändert aufbewahren, beim Erhitzen verflüchtigt es sich unter Zersetzung zum Teil als blauer Dampf. Mit blauer, beim Erhitzen grüner Farbe löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure. Von Wasser wird es in der Kälte nicht verändert, durch Kalilauge wird es entsprechend der Gleichung:

$$MoCl_3 + 3KOH = Mo(OH)_3 + 3KCl$$

Molybdäntrichlorid — Kaliumhydroxyd — Molybdäntrihydrat — Chlorkalium

und Molybdäntrihydrat[1]) übergeführt.

5). Das **Molybdäntetrachlorid** = $MoCl_4$ wird durch Erhitzen des Trichlorides im Kohlendioxydstrome dargestellt, wobei letzteres gemäss der Gleichung:

$$2MoCl_3 = MoCl_4 + MoCl_2$$

Molybdäntrichlorid — Molybdäntetrachlorid — Molybdändichlorid

in Molybdändichlorid, welches wegen seiner Nichtflüchtigkeit zurückbleibt, und in Molybdäntetrachlorid, welches sublimiert, zerspalten wird.

Dasselbe ist nur wenig beständig und zerfällt äusserst leicht, sehr schnell beim Liegen an der Luft, langsam auch in einer Kohlendioxydatmosphäre, in Tri- und Pentachlorid entsprechend der Gleichung:

$$2MoCl_4 = MoCl_3 + MoCl_5$$

Molybdäntetrachlorid — Molybdäntrichlorid — Molybdänpentachlorid

6). Das **Molybdänpentachlorid**[2]) = $MoCl_5$ entsteht am einfachsten beim Erhitzen von metallischem Molybdän im Chlorstrome gemäss der Gleichung:

---

[1]) Siehe Erkl. 1725.
[2]) „ „ 1726.

Chloride, welche man gewöhnlich als Halogenderivate der Molybdänsäure oder Molybdänsäurechloride bezeichnet. Dahin gehören das:
Molybdänoxydichlorid $= MoO_2Cl_2$
Molybdänoxytetrachlorid $= MoOCl_4$.

Erkl. 1727. Von Interesse sind noch die Doppelverbindungen, welche Molybdänsäureanhydrid mit gewissen Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure zu bilden vermag. Von diesen besitzt besonders die Doppelverbindung mit Phosphorsäure Wichtigkeit, da das Ammonsalz derselben $= (NH_4)_3PO_4 . 10MoO_3 + 1^1/_2 H_2O$ beim Nachweis der Phosphorsäure bezw. der Phosphate mittelst der Molybdänflüssigkeit erhalten wird.

Erkl. 1728. Wie ein Vergleich des Molybdäns mit dem Wolfram zeigt, besteht zwischen beiden Elementen, auch in ihren Verbindungen eine sehr grosse Analogie; unter den übrigen Elementen kommen sie dem Chrom am nächsten.

$$2Mo + 5Cl_2 = 2MoCl_5$$
Molybdän Chlor Molybdänpentachlorid

Dasselbe bildet eine reinschwarze, bei 194° schmelzende Masse, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt, und siedet bei 268° unter Auftreten dunkelroter Dämpfe. Im Kohlendioxydstrome lässt es sich unzersetzt sublimieren. An der Luft raucht und zerfliesst es, von Wasser wird es unter Zischen mit brauner Farbe gelöst. In Säuren ist es gleichfalls löslich.[1])

[1]) Siehe die Erkl. 1727 und 1728.

XXI. Ueber das Vanadium.

Symbol = V. Atomgewicht = 51. Fünfwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallische Vanadium.

Frage 321. Wie wird das Vanadium in metallischer Form gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Erkl. 1729. Das Vanadium wurde im Jahre 1830 von *Sefström* aufgefunden und nach der Göttin Freya, welche in der Mythologie den Beinamen Vanadis führt, benannt. Der genannte Forscher entdeckte es in dem aus schwedischen Erzen gewonnenen Eisen und später isolierte *Wöhler* das neue Metall aus einem später Vanadinit genannten Bleierze. Von *Berzelius* wurde dieses neue Element nebst seinen Verbindungen zuerst eingehender untersucht.

Erkl. 1730. Natürlich kommt das Vanadium nur in Form vanadinsaurer Salze vor, wie Vanadinit $= Pb_5Cl(PO_4)_3$, welcher mit dem Apatit[1]) isomorph ist u. s. w. Auch findet es sich spurenweise in vielen Eisenerzen.

Erkl. 1731. Das Vanadium gleicht einerseits dem Molybdän und Chrom, andererseits dem Phosphor, Arsen und Antimon.

[1]) Siehe Erkl. 918.

Antwort. Das metallische Vanadium[1]) = V wird am einfachsten durch Glühen seiner Chlorverbindungen im Wasserstoffstrome erhalten[2]); aus dem Vanadiumtrichlorid $= VCl_3$ scheidet es sich hierbei im Sinne der folgenden Gleichung aus:

$$2VCl_3 + 3H_2 = 2V + 6HCl$$
Vanadiumtrichlorid Wasserstoff Vanadium Chlorwasserstoff

Dasselbe bildet ein glänzendes grauweisses Pulver, besitzt das spezifische Gewicht = 5,5 und ist an der Luft ziemlich beständig. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich schnell, indem es erglüht und zunächst in sog. braunes Oxyd $= V_2O$ übergeht, welches sich bei gesteigerter Temperatur unter abermaligem Erglühen in schwarzes Sesquioxyd $= V_2O_3$, dann in blaues Tetraoxyd $= VO_2$ und schliesslich in Pentaoxyd verwandelt.

[1]) Siehe Erkl. 1729.
[2]) „ „ 1730.

Erkl. 1732. Bei der Verarbeitung vanadiumhaltiger Mineralien, z. B. Vanadinit, schmilzt man dieselben mit Kalisalpeter, behandelt die Schmelze mit Wasser, stumpft die Basen in der entstandenen Lösung annähernd mit Salpetersäure ab und fällt mit Chlorbaryum. Der sich ausscheidende Niederschlag, welcher die Baryumsalze der Vanadin-, Chrom-, Molybdän-, Arsen- und Phosphorsäure enthält, wird direkt mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei eine Lösung von Vanadin-, Chrom-, Molybdänsäure u. s. w. resultiert. Diese wird mit Salmiakgeist neutralisiert, eingedampft und mit festem Salmiak versetzt. Das in Salmiaklösung schwer lösliche Ammoniumvanadat $= (NH_4)_3VO_4$ scheidet sich als gelbweisses Pulver zuerst aus. Beim Glühen erhält man daraus reines Vanadiumpentoxyd.

Gegen, Natronlauge, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure ist es beständig; von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es aber gelöst.[3])

[3]) Siehe die Erkl. 1731 und 1732.

129). Ueber die Verbindungen des Vanadiums.

Frage 322. Was ist über die wichtigeren Verbindungen des Vanadiums hinsichtlich ihrer Darstellung und ihres chemischen Verhaltens anzuführen?

Erkl. 1733. Ausser dem Vanadiumpentoxyd $= V_2O_5$ existiert noch eine Reihe niederer Oxyde, welche den Formeln:

V_2O = Vanadiummonoxyd,
V_2O_2 = Vanadiumdioxyd,
V_2O_3 = Vanadiumtrioxyd,
V_2O_4 = Vanadiumtetraoxyd,

entsprechen. Dieselben lassen sich zum Teil aus dem Pentoxyd durch Reduktion gewinnen und entstehen auch durch Oxydation von Vanadiummetall beim langsamen Erhitzen an der Luft.

Von diesen Oxyden besitzt das Vanadiumtetroxyd $= V_2O_4$ besonderes Interesse. Dasselbe bildet ein glänzendes graues bis blaues Kristallpulver und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Wird nun eine derartige saure Lösung des Tetroxyds mit Sodalösung versetzt, so scheidet sich ein grauweisser Niederschlag von der Formel: $V_2O_2(OH)_4 + 5H_2O$ aus, welcher bei 100° 4 Molekule Wasser verliert und sowohl von Säuren als auch von Alkalien gelöst wird, wobei zwei verschiedene Gruppen von Vanadiumverbindungen entstehen.

Mit Säuren reagiert es unter Bildung der sogenannten Divanadylsalze, z. B. von Schwefelsäure wird es entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Vanadintetrahydrat (Vanadige Säure)}}{V_2O_2(OH)_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Divanadylsulfat}}{V_2O_2(SO_4)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

Antwort. Unter den Verbindungen[1]) des Vanadiums besitzen nur die folgenden Wichtigkeit:

1). Vanadiumpentoxyd $= V_2O_5$,
2). die Salze der hypothetischen Vanadiumsäure, welche der allgemeinen Formel $= m_3VO_4$ entsprechen.
3). die Salze der **Metavanadinsäure** von der allgemeinen Formel $= mVO_3$,
4). die **Pyrovanadinsäure** $= H_4V_2O_7$.

1). Das **Vanadiumpentoxyd** oder Vanadinsäureanhydrid $= V_2O_5$ entsteht unter anderem beim Glühen von vanadinsaurem Ammonium gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Vanadinsaures Ammonium}}{2(NH_4)_3VO_4} = \underset{\text{Vanadiumpentoxyd}}{V_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{6NH_3}$$

Dasselbe bildet eine braune, bei Rotglut ohne Zersetzung schmelzende Masse, welche in Wasser nur wenig, in Säuren leicht löslich ist. Von Alkalilauge wird es leicht gelöst indem lösliche vanadinsaure Alkalisalze entstehen.

2). Die Salze der **Vanadinsäure** oder Orthovanadinsäure[2]) (H_3VO_4) werden beim Zusammenschmelzen von Vanadium-

[1]) Siehe Erkl. 1733.
[2]) „ „ 1734.

in Divanadyl- oder Divanadinsulfat = $V_2O_2(SO_4)_2$ verwandelt. In Alkalien löst sich das Tetrahydrat gemäss der Gleichung:

$$2V_2O_2(OH)_4 + 2KOH = V_4O_7(OK)_2 + 5H_2O$$

Vanadintetrahydrat (Vanadige Säure) — Kaliumhydroxyd — Kaliumdihypovanadat — Wasser

unter Bildung von sogenanntem dihypovanadinsaurem Kalium oder Kaliumdihypovanadat = $V_4O_7(OK)_2$.

Erkl. 1734. Die drei Säuren:
Orthovanadinsäure = H_3VO_4
Pyrovanadinsäure = $H_4V_2O_7$
Metavanadinsäure = HVO_3
entsprechen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihren allgemeinen Eigenschaften völlig der
Orthophosphorsäure = H_3PO_4,
Pyrophosphorsäure = $H_4P_2O_7$ bezw.
Metaphosphorsäure = HPO_3.

Erkl. 1735. Mit Chlor vermag das Vanadium drei Verbindungen zu bilden:
Vanadiumdichlorid = VCl_2
Vanadiumtrichlorid = VCl_3
Vanadiumtetrachlorid = VCl_4.
Letzteres, das Vanadintetrachlorid = VCl_4 entsteht beim Ueberleiten von reinem Chlor über erhitztes Vanadium und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich allmählich unter Abgabe von Chlor in Trichlorid verwandelt. Dieses kristallisiert ähnlich dem Chromchlorid in glänzenden rothen Tafeln, zersetzt sich aber gleichfalls an der Luft, da es sehr hygroskopisch ist.

Das Dichlorid, welches beim Durchleiten von dampfförmigen Vanadiumtetrachlorid und Wasserstoffgas durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr entsprechend der Gleichung:

$$VCl_4 + H_2 = VCl_2 + 2HCl$$

Vanadiumtetrachlorid — Wasserstoff — Vanadiumdichlorid — Chlorwasserstoff

erhalten wird, bildet grüne, hexagonale glänzende Tafeln, die an der Luft zerfliessen.

Von Bromverbindungen ist nur das Vanadiumtribromid = VBr_3 bekannt.

Erkl. 1736. Ausser den obengenannten (sauerstofffreien) Halogenverbindungen sind auch verschiedene sauerstoffhaltige Vanadinchloride bezw. -bromide bekannt, von denen kurz erwähnt seien:
$VOCl_2$ = Vanadinoxydichlorid,
$VOCl_3$ = Vanadinoxytrichlorid,
V_2O_2Cl = Divanadylchlorid.
Denselben entsprechen zum Teil Brom- und Fluorverbindungen.

Erkl. 1737. Das Vanadinpentoxyd vermag sich auch mit Schwefelsäure zu der Doppelverbindung = $V_2O_5 + 3SO_3$ oder $(VO)_2(SO_4)_3$ zu vereinigen.

pentoxyd mit der erforderlichen Menge des betr. Hydroxyds bezw. Karbonats gewonnen. Verschmilzt man z. B. das Pentoxyd mit Soda entsprechend der Gleichung:

$$V_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3VO_4 + 3CO_2$$

Vanadiumpentoxyd — Kohlensaures Natrium — Vanadinsaures Natrium — Kohlendioxyd

so erhält man unter Freiwerden von Kohlendioxyd vanadinsaures oder orthovanadinsaures Natrium = Na_3VO_4.

Die vanadinsauren Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle dagegen unlöslich. Erstere erleiden aber in Berührung mit viel Wasser allmählig Zersetzung, indem Alkalihydroxyd und Salze der Pyrovanadinsäure oder, wenn die Reaktion noch weiter geht, Salze der Metavanadinsäure gebildet werden entsprechend den Gleichungen:

$$2Na_3VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2NaOH$$

Orthovanadinsaures Natrium — Wasser — Pyrovanadinsaures Natrium — Natriumhydroxyd

$$Na_3VO_4 + H_2O = 2NaVO_3 + 2NaOH$$

Orthovanadinsaures Natrium — Wasser — Metavanadinsaures Natrium — Natriumhydroxyd

3). Die **Metavanadinsäure** = HVO_3 bildet sich, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer und Salmiak solange mit einer Auflösung von vanadinsaurem Ammon versetzt wird, bis ein nicht mehr verschwindender Niederschlag entsteht, und wenn das Gemisch dann auf ca. 75° erwärmt wird. Dieselbe scheidet sich hierbei in glänzenden, goldgelben Blättchen aus, welche beim Erwärmen ins Anhydrid übergehen.

Die Salze der Metavanadinsäure entstehen, wie oben erwähnt, beim Behandeln der orthovanadinsauren Salze mit viel Wasser.

4). Die **Pyrovanadinsäure** = $H_4V_2O_7$

Erkl. 1738. Von Interesse ist noch das Stickstoffvanadin = VN, welches beim Erhitzen von metallischem Vanadium in reinem Stickstoffgase als graues glänzendes Pulver erhalten wird.

Erkl. 1739. Das Vanadium steht in naher Beziehung zum Niob und Tantal, mit denen es in vielen Lehrbüchern zu einer Gruppe vereinigt wird. Auch letztere beiden Elemente gleichen einerseits dem Phosphor und Arsen, andererseits dem Molybän und Chlor.

scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zu den konzentrierten wässerigen Lösungen der tetra- oder hexavanadinsauren Salze aus und entsteht z. B. aus einer solchen von Natriumtetravanadinat gemäss der folgenden Gleichung:

$$Na_2V_4O_{11} + 2\,HNO_3 + 3\,H_2O =$$

Tetravanadinsaures Natrium — Salpetersäure — Wasser

$$2\,H_4V_2O_7 + 2\,NaNO_3$$

Pyrovanadinsäure — Salpetersaures Natrium

Dieselbe bildet ein braunrotes Pulver. Ihre Salze entstehen durch Zersetzung der Orthovanadinate in vielem Wasser.[1])

[1]) Siehe die Erkl. 1734—1739.

XXII. Ueber das Wismut.

Symbol = Bi. Atomgewicht = 207,5. Fünfwertig.

Ueber das metallische Wismut.

Frage 323. Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des metallischen Wismuts zu bemerken?

Antwort. Das metallische W i s m u t,[1]) welches in der Natur vorkommt[2]) und von den begleitenden Gesteinen durch den sehr einfachen Prozess des Aussaigerns[3]) befreit wird, lässt sich aus den gleichfalls natürlich vorkommenden Sulfiden, z. B. dem Wismutglanz = Bi_2S_3, durch Rösten d. i. Erhitzen an der Luft und darauffolgendes Reduzieren des zunächst entstehenden Wismutoxyds = Bi_2O_3 durch Glühen mit Kohlen darstellen. Die Umsetzungen, welche bei der Verarbeitung des Wismutglanzes auf metallisches Wismut stattfinden, entsprechen den Gleichungen:

$$2\,Bi_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,Bi_2O_3 + 6\,SO_2$$

Wismuttrisulfid (sog. Wismutglanz) — Sauerstoff (aus Luft) — Wismutoxyd — Schwefeldioxyd

$$2\,Bi_2O_3 + 6\,C = 4\,Bi + 6\,CO$$

Wismutoxyd — Kohlenstoff — Wismut — Kohlenstoffmonoxyd

[1]) Siehe Erkl. 1740.
[2]) „ „ 1741.
[3]) „ „ 1742.

Erkl. 1740. *Basilius Valentinus* hat im 15. Jahrhundert zuerst einen metallischen Körper beschrieben, den man als Wismut ansprechen muss und für welchen *Paracelsus* den Namen Wisemat einführte, während *Agricola* denselben als Bisemutum bezeichnete. Einer eingehenden chemischen Untersuchung wurde dieses Metall erst viel später von *Bergmann* unterzogen.

Erkl. 1741. Das Wismut kommt in der Natur nicht besonders häufig vor; am meisten wird es in gediegenem Zustande auf Gängen in Granit und Thonschiefer gefunden, so namentlich im sächsischen Erzgebirge, in Thüringen, am Harz, in Skandinavien, England u. s. w. Mit Sauerstoff oder Schwefel verbunden als sogenannte Erze finden sich folgende Wismutverbindungen: Wismutocker = Bi_2O_3, Wismutglanz = Bi_2S_3 und verschiedene andere Sulfide, welche gleichzeitig Schwermetalle enthalten, wie z. B. Kupferwismutglanz = $Cu_2Bi_2S_4$ etc.

Erkl. 1742. Um durch den sogenannten Prozess des Aussaigerns das metallische Wismut von der Gangart zu trennen, wird die

Erzmasse in schräg liegenden eisernen Röhren, von denen mehrere nebeneinander in dem mit gemeinschaftlicher Heizung versehenen Saigerofen liegen, erhitzt. Die Röhren werden durch die obere Oeffnung mit dem Erzmaterial gefüllt und unten fliesst durch eine kleine Oeffnung das geschmolzene Wismut ab, welches in darunter befindlichen Gefässen gesammelt wird, während von Zeit zu Zeit das in den Röhren sich ansammelnde wismutfreie Material entfernt wird, was leicht zu bewerkstelligen ist, da das untere Ende der Röhren mittelst einer beweglichen Scheibe verschlossen ist.

Erkl. 1743. Das gewöhnliche Wismut ist sehr spröde, so dass es sich leicht zu einem Pulver zerreiben lässt.

Erkl. 1744. Metallisches Wismut lässt sich auch in kristallisierter Form gewinnen. Zu diesem Zwecke schmilzt man eine grössere Menge des Metalls und lässt es langsam erstarren. Bevor der innere Kern fest geworden ist, giesst man den flüssigen Teil aus und erhält so an den Gefässwänden haftende grosse würfelähnliche Rhomboeder mit treppenartig vertieften Flächen und einem prächtigen, durch geringe oberflächliche Oxydation bedingten Farbenschimmer.

Erkl. 1745. Von Interesse ist die Thatsache, dass festgewordenes Wismut auf der noch flüssigen Masse schwimmt, was man nur so erklären kann, dass das feste Metall ein geringeres spezifisches Gewicht als das flüssige besitzt oder dass letzteres, was im Prinzip dasselbe ist, beim Erstarren sich ausdehnt und so nach dem Festwerden ein geringeres spezifisches Gewicht annimmt.

Erkl. 1746. Das *Wood*'sche Metall wird durch Zusammenschmelzen von 15 Teilen Wismut, 8 Teilen Blei, 4 Teilen Zinn und 3 Teilen Cadmium gewonnen, während das *Rose*'sche Metall 2 Teile Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn enthält. Ersteres schmilzt bei 68°, letzteres bei 94°. Derartige Legierungen finden Verwendung zum Abklatschen (Clichieren) von Holzschnitten, Druckformen etc., als Schnellloth, zur Herstellung von Sicherheitsverschlüssen bei Dampfmaschinen etc.

Das auf diese Weise erhaltene Wismut ist noch nicht völlig rein; demselben sind stets Kupfer, Blei, Eisen und Arsen in Spuren beigemengt. Da nun letzgenannte Metalle in Berührung mit Oxydationsmitteln leichter oxydiert werden als das Wismut, so wird schliesslich das rohe Metall mit $^1/_{10}$ seines Gewichts an Salpeter auf einer schwach geneigten Eisenplatte zusammengeschmolzen, wobei fast chemisch reines Wismut abfliesst, während die aus den beigementen Metallen entstandenen Oxyde zurückbleiben oder, wie das Arsen, infolge der leichten Flüchtigkeit des Arsentrioxyds verdampfen.

Das metallische Wismut besitzt rötlichweisse Farbe und das spezifische Gewicht 9,9. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht[1]) an der Luft; beim Erhitzen (gegen 267°) schmilzt es und bei Weissglut (gegen 1300°) destilliert es. Beim Erkalten errstarrt das geschmolzene Metall kristallinisch.[2]) An der Luft erhitzt verbrennt es zu Wismutoxyd = Bi_2O_3. Von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von kochender Schwefelsäure wird es unter Schwefeldioxydentwickelung in Wismutsulfat = $Bi_2(SO_4)_3$ verwandelt, von Salpetersäure wird es schon in der Kälte gelöst, wobei salpetersaures Wismut = $Bi(NO_3)_3$ entsteht, und von Königswasser wird es unter Bildung von Wismutchlorür = $BiCl_3$ gelöst.

Das Wismut findet Anwendung zur Herstellung verschiedener Legierungen, von denen das sog. Woodsche und Rosesche Metall[3]) erwähnt seien, und ferner zur Bereitung pharmazeutischer und kosmetischer Mittel.

[1]) Siehe Erkl. 1743.
[2]) „ „ 1744 und 1745.
[3]) „ „ 1746.

130). Ueber die Verbindungen des Wismuts.

Frage 324. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigeren Wismutverbindungen anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden Wismutverbindungen[1]):

[1]) Siehe Erkl. 1747.

Erkl. 1747. Von Oxyden des Wismuts sind ausser dem Trioxyd = Bi_2O_3 und dem Pentoxyd = Bi_2O_5 noch das Wismutoxydul = Bi_2O_2 und das Wismuttetroxyd = Bi_2O_4 bekannt. In der Existenz dieser verschiedenen Sauerstoffverbindungen spricht sich unter anderem die nahe Verwandtschaft des Wismuts zu dem vorher behandelten Molybdän und Wolfram aus.

Erkl. 1748. In Salpeter- und Schwefelsäure löst sich das Wismutoxyd leicht auf, wobei Wismutnitrat bezw. Wismutsulfat entstehen. Diese Reaktionen verlaufen im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Wismutoxyd}}{Bi_2O_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6\,HNO_3} = \underset{\text{Wismutnitrat}}{2\,Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Wismutoxyd}}{Bi_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Wismutsulfat}}{Bi_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Erkl. 1749. Das Wismutmetahydrat = BiO_2H entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Metaborsäure = SbO_2H.

Erkl. 1750. Das sogenannte Wismutsäurehydrat = $HBiO_3$, welches eine analoge Zusammensetzung wie die sogenannte Metaarsensäure = $HAsO_3$ und Metaantimonsäure = $HSbO_3$ besitzt, lässt sich auf folgende Weise gewinnen: Man vermischt Wismuttrioxyd = Bi_2O_3 mit einem grossen Ueberschusse von starker Kalilauge und leitet durch die stark kochende Flüssigkeit Chlorgas. Das Oxyd geht hierbei allmählich in ein rotes Pulver über, welches ein Gemisch von wismutsaurem Kalium = $KBiO_3$ mit Wismutsäure = $HBiO_3$ darstellt. Durch Auswaschen mit Wasser, um das überschüssige Kalium zu entfernen und daraufolgende vorsichtige Behandlung des roten Produktes mit verdünnter Salpetersäure, um das bei der Reaktion unveränderte Wismutoxyd = Bi_2O_3 aufzulösen und zu beseitigen, erhält man das reine Wismutsäurehydrat oder die Wismutsäure = $HBiO_3$, welche ein rotes Pulver darstellt. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen daraus lösliches neutrales Salz = $KBiO_3$ und unlösliches saures Salz = $KHBi_2O_6$.

Erkl. 1751. Nach neueren Untersuchungen soll die sogenannte Metawismutsäure, für welche man bis dahin die Formel: $H_4Bi_2O_7$ annahm, und welche der Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$), Pyroarsensäure ($H_4As_2O_7$) bezw. Pyroantimonsäure ($H_4Sb_2O_7$) entspräche, nicht existieren.

1). Wismutoxyd = Bi_2O_3
2). Wismuthydroxyd = $Bi(OH)_3$
3). Wismutpentoxyd = Bi_2O_5
4). Wismutchlorür = $BiCl_3$
5). Wismutnitrat = $Bi(NO_3)_3$
6). Wismutsulfat = $Bi_2(SO_4)_3$

1). Das **Wismutoxyd** = Bi_2O_3 entsteht beim Glühen von Wismut an der Luft entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wismut}}{4\,Bi} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{3\,O_2} = \underset{\text{Wismutoxyd}}{2\,Bi_2O_3}$$

und beim Erhitzen von salpetersaurem Wismut entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wismutnitrat}}{2\,Bi(NO_3)_3} = \underset{\text{Wismutoxyd}}{Bi_2O_3} + \underset{\text{Stickstoffpentoxyd}}{3\,N_2O_5}$$

Dasselbe bildet ein hellgelbes Pulver oder, wenn bei seiner Darstellung eine zu hohe Temperatur angewandt wurde, so dass Schmelzen des Oxyds eintrat, eine braune, beim Erkalten gleichfalls gelbe kristallinische Masse. In Wasser und Alkalien ist dasselbe unlöslich. Von Säuren wird es gelöst[1]), wobei die entsprechenden Salze entstehen.

2). Das **Wismuthydroxyd** = $Bi(OH)_3$ wird am einfachsten auf Zusatz von kalter Natron- oder Kalilauge zu den in Wasser löslichen Wismutsalzen z. B. Wismutnitrat gewonnen:

$$\underset{\text{Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Wismuthydroxyd}}{Bi(OH)_3} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{3\,NaNO_3}$$

Dasselbe ist nur wenig beständig und verwandelt sich schnell unter Wasserverlust in sog. Wismutmetahydrat[2]) = BiO_2H gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Wismuthydroxyd}}{Bi(OH)_3} = \underset{\text{Wismutmetahydrat}}{BiO_2H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Metahydrat besitzt weisse Farbe und geht beim Erhitzen in gelbes Oxyd über:

---

[1]) Siehe Erkl. 1748.
[2]) „ „ 1749.

Erkl. 1752. Die Wismutsäure = $HBiO_3$ verhält sich wie ein Hyperoxyd; so giebt sie ihren Sauerstoff leicht an oxydierbare Körper z. B. Schwefligsäure ab, liefert mit sauerstoffhaltigen Säuren z. B. Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

$$2HBiO_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 4H_2O + O_2$$
Wismutsäure, Salpetersäure, Wismutnitrat, Wasser, Sauerstoff

(neben neutralem Wismutnitrat) Sauerstoff und zersetzt sich mit Salzsäure unter Freiwerden von Chlor gemäss der Gleichung:

$$HBiO_3 + 5HCl = BiCl_3 + 3H_2O + Cl_2$$
Wismutsäure, Chlorwasserstoffsäure, Wismuttrichlorid, Wasser, Chlor

Erkl. 1753. Die neutralen Wismutsalze sind nur bei Anwesenheit freier Säure in Wasser ohne Zersetzung löslich.

Für die Lösungen der Wismutsalze sind folgende allgemeinen Reaktionen charakteristisch. In einer durch Auflösen von metallischem Wismut in heisser, mässig konzentrierter Salpetersäure dargestellten (freie Salpetersäure enthaltenden) Lösung von Wismutnitrat = $Bi(NO_3)_3$ entsteht

a). auf Zusatz von Wasser zunächst Trübung, dann Abscheidung von basischem Salz, indem an letzter Stelle gemäss der Gleichung:

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$$
Neutrales Wismutnitrat, Wasser, Basisch-salpetersaures Wismut, Salpetersäure

in Wasser unlösliches basisches Wismutnitrat gebildet wird.

b). beim Vermischen mit Natronlauge, Kalilauge oder Salmiakgeist ein weisser Niederschlag von Wismuthydroxyd entsprechend der Gleichung:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3$$
Wismutnitrat, Natriumhydroxyd, Wismuthydroxyd, Salpetersaures Natrium

c). beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Fällung von braunschwarzem Schwefelwismut gemäss der Gleichung:

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HNO_3$$
Wismutnitrat, Schwefelwasserstoff, Wismutsulfid, Salpetersäure

Erkl. 1754. Auch ein Wismutchlorür = Bi_2Cl_4 ist beschrieben. Von Bromverbindungen sind das Wismutbromür = Bi_2Br_4 und Wismuttribromid = $BiBr_3$, von Jodverbindungen das Wismuttrijodid dargestellt. Das Wismuttrifluorid = $BiFl_3$ ist ebenfalls bekannt.

$$2BiO_2H = Bi_2O_3 + H_2O$$
Wismutmetahydrat, Wismutoxyd, Wasser

3). Das **Wismutpentoxyd** = Bi_2O_5 bildet sich beim Erhitzen von Wismutsäurehydrat[1]) = $HBiO_3$ auf 120° im Sinne der Gleichung:

$$2HBiO_3 = Bi_2O_5 + H_2O$$
Wismutsäure, Wismutpentoxyd, Wasser

Dasselbe stellt ein braunes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffverlust zunächst in Wismuttetroxyd = Bi_2O_4 und schliesslich in Wismutoxyd = Bi_2O_3 übergeht:

$$2Bi_2O_5 = 2Bi_2O_4 + O_2$$
Wismutpentoxyd, Wismuttetroxyd, Sauerstoff

$$2Bi_2O_4 = 2Bi_2O_3 + O_2$$
Wismuttetroxyd, Wismutoxyd, Sauerstoff

4). Das **Wismutchlorid**[2]) = $BiCl_3$ wird durch Erhitzen von metallischem Wismut in einem Strome trockenen Chlors entsprechend der Gleichung:

$$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3$$
Wismut, Chlor, Wismutchlorür

oder durch Auflösen von Wismut in Königswasser gewonnen; im letzteren Falle verläuft die Umsetzung gemäss der Gleichung:

$$Bi + \underbrace{HNO_3 + 3HCl}_{\text{sog. Königswasser}} = BiCl_3 + NO + H_2O$$
Wismut, sog. Königswasser, Wismutchlorür, Stickstoffoxyd, Wasser

Nach der erstgenannten Methode dargestellt bildet es eine weisse, in Kristallen sublimierbare Masse, welche bei 220° schmilzt und gegen 435° siedet. An der Luft zerfliesst es und von Wasser wird es schnell zersetzt, indem entsprechend der Gleichung:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$
Wismuttrichlorid, Wasser, Wismutoxychlorid, Chlorwasserstoffsäure

unlösliches Wismutoxychlorid[3]) sich abscheidet. Durch Auflösen von metalli-

---

[1]) Siehe Erkl. 1750, 1751 und 1752.
[2]) " " 1753 und 1754.
[3]) " " 1755.

Erkl. 1755. Die neutralen Salze des Wismuts sind durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet, in sog. basische Salze überzugehen. Von dem neutralen Wismutnitrat leiten sich die beiden oben erwähnten Salze: $Bi(OH)(NO_3)_2$ und $Bi(OH)_2(NO_3)$ ab. Ausser diesen hydroxylhaltigen basischen Salzen existieren auch hydroxylfreie. Dahin gehören das Wismutoxychlorid $= BiOCl$ und das basische Wismutnitrat von der Formel BiO_2NO_3, welches man sich durch Austritt von 1 Molekul Stickstoffpentoxyd aus 1 Molekul neutralem Wismutnitrat entstanden denken kann:

$$\underset{\text{Neutrales Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} = \underset{\text{Basisches Wismutnitrat}}{BiONO_3} + \underset{\text{Stickstoffpentoxyd}}{N_2O_5}$$

Als weitere basische Salze sei das von dem neutralen Wismutsulfat $= Bi_2(SO_4)_3$ sich ableitende basische Sulfat $= (BiO)_2SO_4$ erwähnt, welches aus ersterem beim vorsichtigen Erhitzen bis zur Gelbfärbung gewonnen wird und im Sinne der folgenden Gleichung sich bildet:

$$\underset{\text{Neutrales Wismutsulfat}}{Bi_2(SO_4)_3} = \underset{\text{Basisches Wismutsulfat}}{(BiO)_2SO_4} + \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{2\,SO_3}$$

Von den basischen Salzen besitzen besonders das Wismutoxychlorid $= BiOCl$ und die basisch-salpetersauren Salze Wichtigkeit.

Ersteres, welches ein blendend weisses, aus kleinen Schuppen bestehendes Pulver darstellt, wurde früher unter den Bezeichnungen: Schminkweiss, Perlweiss, spanisches Weiss = Blanc d'Espagne u. s. w. vielfach als Schminke benutzt. Die basischen Wismutnitrate:

$$Bi(OH)_2NO_3 \text{ und } Bi(OH)(NO_3)_2$$

bilden den Hauptbestandteil des unter den Namen: Bismutum nitricum praecipitatum, Bismutum hydrico nitricum oder Magisterium bismuti offizinellen Praeparates, welches als vorzüglichstes Medikament gegen Dysenterie und Cholera besonders in den heissen Gegenden hohe Bedeutung erlangt hat.

Erkl. 1756. Von vielen Chemikern wird das Wismut zu den Nichtmetallen gerechnet. Thatsächlich besitzt dieses Element grosse Aehnlichkeit mit den sogenannten Elementen der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon. Diese Verwandtschaft spricht sich in einer Reihe ganz analoger Verbindungen, welche die genannten fünf Elemente zu bilden vermögen, aus und kommt auch in dem periodischen System der Elemente, nach welchem Wismut mit den Elementen der Stickstoffgruppe in eine Reihe zu stehen kommt, zum Ausdruck. Da aber den metalloiden Charakter des Wismuts der metallische überwiegt und namentlich in der Eigenschaft des Wismuts, mit Wasserstoff keine dem Ammoniak, Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff analoge

schem Wismut in Königswasser und Eindampfen der entstandenen Lösungen erhalten, scheidet es sich in zerfliesslichen wasserhaltigen Kristallen aus.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze.

5). Das **salpetersaure Wismut** oder Wismutnitrat $= Bi(NO_3)_3$ wird durch Auflösen von metallischem Wismut in Salpetersäure erhalten und scheidet sich aus der so entstandenen Lösung als wasserhaltiges Salz von der Formel: $Bi(NO)_3 + 10H_2O$ in grossen Kristallen aus. Dasselbe schmeckt ätzend, schmilzt schon bei gelindem Erwärmen im Kristallwasser und zersetzt sich bereits gegen 80°, indem Salpetersäure und Wasser entweichen entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wasserhaltiges neutrales Wismutnitrat}}{2\left[Bi(NO_3)_3 + 10H_2O\right]} = \underset{\text{Basisches Wismutnitrat}}{2BiO(NO_3)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{18\,H_2O}$$

In wenig Wasser lösst sich das neutrale Nitrat klar auf, bei Gegenwart von überschüssigem Wasser erleidet dasselbe Zersetzung, indem unlösliche basische Salze entstehen, welche zunächst ein Trübwerden der Flüssigkeit bedingen und schliesslich sich als weisse käsige Niederschläge ausscheiden. Hierbei entstehen gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Neutrales Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = Bi(OH)(NO_3)_2 + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

$$\underset{\text{Neutrales Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = Bi(OH)_2NO_3 + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

unter Bildung von Salpetersäure zwei basische Salze[1]), die unter dem Namen: Magisterium bismuti in der Medicin Verwendung finden.

6). Das **schwefelsaure Wismut** oder Wismutsulfat $= Bi_2(SO_4)_3$ lässt sich am einfachsten durch Auflösen von Wis-

[1]) Siehe Erkl. 1755.

Wasserstoffverbindung zu bilden und in den basischen, nicht sauren Eigenschaften des Wismutoxyds = Bi_2O_3 dieser metallische Charakter ganz besonders scharf sich äussert, so ist im vorliegenden Lehrbuch das Wismut bei den Metallen besprochen worden.

mutoxyd in mässig verdünnter Schwefelsäure gewinnen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Wismutoxyd}}{Bi_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Wismut}}{Bi_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Beim Eindampfen der so gebildeten Lösung von neutralem Wismutsulfat kristallisiert letzteres wasserfrei in kleinen Nadeln aus, welche erst bei beginnender Rotglut sich zersetzen[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1756.

b.) Ueber die edlen Metalle.

Frage 325. Durch welche allgemeinen Eigenschaften sind die edlen Metalle ausgezeichnet?

Antwort. Von den sog. unedlen Metallen unterscheiden sich die edlen Metalle hauptsächlich durch ihre geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche sich darin ausspricht, dass letztere selbst beim Glühen an der Luft sich entweder gar nicht oder nur wenig oxydieren. Auf Wasser wirken die edlen Metalle selbst bei höchster Temperatur und unter Mitwirkung von Säuren nicht ein.

I. Ueber das Quecksilber.

Symbol = Hg. Atomgewicht = 200. Zweiwertig.

Ueber das metallische Quecksilber im allgemeinen.

Frage 326. Auf welche Weise wird metallisches Quecksilber gewonnen?

Erkl. 1757. In der Natur findet sich das Quecksilber nicht sehr häufig. Gediegen wird es an vereinzelten Stellen meist in Quecksilbererzen eingesprengt oder neben diesen getroffen. Von den Erzen besitzt hauptsächlich der Zinnober (HgS) Wichtigkeit, welcher fast das alleinige Material für die Darstellung des Quecksilbers liefert. Er kommt kristallisiert oder derb hauptsächlich bei Idria in Krain,

Antwort. Das Quecksilber wird fast ausschliesslich aus dem natürlich vorkommenden[1]) Zinnober = Schwefelquecksilber (HgS) gewonnen[2]), indem man denselben entweder in Flammenöfen röstet und die entsprechend der Gleichung:

[1]) Siehe Erkl. 1757.
[2]) „ die Erkl. 1758 und 1759.

bei Almadén in Spanien, in Kalifornien und an einigen anderen Orten vor. Von sonstigen Quecksilbererzen seien das Quecksilberhornerz (Hg_2Cl_2) und das Selenquecksilber erwähnt.

Erkl. 1758. Die ersten Angaben über das Quecksilber finden sich bei Theophrast um 300 v. Chr. G., welcher es als flüssiges Silber bezeichnete und bereits eine Methode für die Abscheidung desselben aus Zinnober angegeben hat. Eine weitere Darstellung desselben aus Zinnober mittelst Eisens beschreibt Dioskorides, welcher es zuerst *ὑδραργυρος* nannte, aus welcher griechischen Bezeichnung die lateinische: Hydrargyrum später entstand.

Erkl. 1759. Die metallurgische Gewinnung des metallischen Quecksilbers ist eine äusserst einfache. In Idria wendet man entweder sog. Röstöfen an und lässt die Quecksilberdämpfe in besonderen Condensationskammern sich verdichten oder Flammenöfen und leitet die Gase bezw. Dämpfe erst durch lange Röhren, dann in Condensationskammern, wo sich das Quecksilber verdichtet, und aus letzteren abermals durch lange Röhren in den Schornstein. In Almadén verwendet man zum Kondensieren des Quecksilberdampfes keine besonderen Kammern, sondern eine Reihe in einander befestigter aus Thon gearbeiteter Gefässe von birnenförmiger Gestalt.

Erkl. 1760. Die Isolierung des Quecksilbers aus dem Zinnober durch Erhitzen mit gebranntem Kalk wird hauptsächlich in der Rheinpfalz ausgeführt.

Erkl. 1761. Für die Reinigung des Quecksilbers von den beigemengten Metallen sind zahlreiche Vorschriften ausgegeben. Durch Destillation lassen sich die ersteren nicht vollständig entfernen. Zweckmässig verwendet man folgende Methode: Das zunächst von gröberen festen Bestandteilen durch Filtrieren durch durchlöcherte Filter gereinigte Quecksilber wird anhaltend mit wenig verdünnter Salpetersäure geschüttelt. Letztere oxidiert die beigemengten Metalle, führt sie in lösliche Verbindungen über, die schliesslich durch Waschen mit Wasser beseitigt werden. Hierauf trocknet man das Quecksilber, welches, auf diese Weise erhalten, fast absolut rein ist.

$$\underset{\text{Schwefelquecksilber}}{HgS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

neben Schwefeldioxyd entweichenden Quecksilberdämpfe in besonderen Kondensationsräumen sich verdichten lässt oder, was weit vorteilhafter ist, indem man den natürlich vorkommenden Zinnober mit Eisenabfällen bezw. gebranntem Kalk mengt und in eisernen mit abgekühlten Vorlagen versehenen Retorten erhitzt. Bei Verwendung von metallischem Eisen oder gebranntem Kalk[1]) wird aus dem Erz das Quecksilber entsprechend den folgenden Gleichungen abgeschieden:

$$\underset{\text{Schwefelquecksilber (Zinnober)}}{HgS} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS}$$

$$\underset{\text{Schwefelquecksilber (Zinnober)}}{4\,HgS} + \underset{\text{Calciumoxyd (gebrannter Kalk)}}{4\,CaO} = \underset{\text{Quecksilber}}{4\,Hg} + \underset{\text{Schwefelsaures Calcium}}{CaSO_4} + \underset{\text{Schwefelcalcium}}{3\,CaS}$$

Das in Freiheit gesetzte Quecksilber verdampft und wird in den gekühlten Vorlagen kondensiert.

Das auf diese Weise gewonnene Quecksilber kommt direkt in den Handel, obgleich es nicht völlig rein ist, sondern andere Metalle in Spuren beigemengt enthält wie Blei, Wismuth, Silber, Kupfer u. s. w.; um letztere zu entfernen, muss man das im Handel befindliche, gewöhnlich in eisernen Flaschen versandte Quecksilber noch einem besondern Reinigungsprozesse unterwerfen[2]).

Absolut reines Quecksilber wird am zweckmässigsten aus solchen Quecksilberverbindungen dargestellt, welche sich auf möglichst einfachem Wege rein darstellen lassen.

[1]) Siehe Erkl. 1760.
[2]) „ „ 1761.

Frage 327. Welche Eigenschaften besitzt das Quecksilber im metallischen Zustande?

Antwort. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüs-

Erkl. 1762. Die bläulichweisse Farbe des metallischen Quecksilbers tritt besonders zu Tage, wenn man dieselbe mit derjenigen des reinen metallischen Silbers vergleicht.

Erkl. 1763. Weil das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampft und die Dämpfe desselben äusserst giftig sind, muss man beim Arbeiten mit Quecksilber besonders darauf achten, dass dasselbe nicht auf den Boden verschüttet wird, da es in Folge seiner langsamen Verdampfung den Aufenthalt in derartigen Zimmern äusserst gefährlich macht. Aus diesem Grunde werden die Arbeiten mit metallischem Quecksilber z. B. in der Gasanalyse ausschliesslich an besonderen Tischen vorgenommen. Letztere haben einen höher stehenden Rand und besitzen eine geringe Neigung, so dass Quecksilber, welches verschüttet ist, nicht auf den Fussboden wegen des überstehenden Tischrandes gelangen kann, sondern in Folge der geneigten Tischoberfläche sich an einer Stelle sammelt, von wo es leicht beseitigt werden kann.

Erkl. 1764. Quecksilber, welches nicht absolut rein ist, d. h. andere Metalle gelöst enthält, oxydiert sich an der Oberfläche beim Aufbewahren an der Luft und überzieht sich mit einer meist andersfarbigen dünnen Schicht, welche von den Oxyden der leichter oxydierbaren beigemengten Metalle gebildet ist.

Erkl. 1765. Auf eine charakteristische Eigentümlichkeit des Quecksilbers sei noch besonders hingewiesen. Dasselbe lässt sich äusserst fein zerteilen, so dass es fast pulverähnliches Aussehen annimmt. In dieser Form, als sogenanntes getötetes Quecksilber, wird es zur Herstellung verschiedener Medikamente verwandt. Schüttelt man z. B. eine salzsaure Lösung von 1 Teil Zinnchlorür mit einer heissen Auflösung von 1 Teil Quecksilberchlorid anhaltend durch, so scheidet sich das im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Zinntetrachlorid}}{SnCl_4}$$

entstandene metallische Quecksilber in so fein verteiltem Zustande aus, dass man Tröpfchen nicht erkennen kann, während das bei der Reaktion gebildete Zinntetrachlorid gelöst bleibt. Man kann sich diesen Vorgang so erklären, dass die äusserst kleinen Quecksilberteilchen mit einer dünnen Wasserhaut überzogen sind, welche das Zusammenfliessen der Teilchen zu einem Tropfen verhindert.

sige Metall, besitzt weisse[1]) Farbe mit einem Stich ins Blaue und einen starken Metallglanz. Sein spezifisches Gewicht beträgt 13,59 bei 0° C. Dasselbe erstarrt bei einer 40° unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegenden Temperatur zu einer hämmerbaren silberähnlichen Masse und kristallisiert in regulären Oktaedern. Sein Siedepunkt liegt bei 360°, wo es sich in einen farblosen Dampf verwandelt; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft[2]) es in wahrnehmbaren Mengen, was beim Arbeiten mit Quecksilber besonders zu beachten ist, da dessen Dämpfe stark giftig wirken. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Sauerstoffs keine[3]) Veränderung, erst bei einer dem Siedepunkte naheliegenden Temperatur verwandelt es sich beim Erhitzen unter Luftzutritt in rotes Quecksilberoxyd. Gegen Säuren zeigt es das gleiche Verhalten[4]) wie Kupfer und Silber, d. h. von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von heisser Schwefelsäure wird es unter Freiwerden von Schwefeldioxyd in Quecksilberoxydsulfat verwandelt:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Quecksilberoxyd}}{HgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Von Salpetersäure wird es leicht gelöst, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{3\,Hg} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Quecksilberoxyd}}{3\,Hg(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2\,NO}$$

Mit den Halogenen und dem Schwefel vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ganz besonders charakteristisch ist die Eigenschaft des metallischen Quecksilbers sehr viele Metalle

[1]) Siehe Erkl. 1762.
[2]) „ „ 1763.
[3]) „ „ 1764.
[4]) „ „ 1765.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**

3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**

4). **Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**

5). **Die Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). **Das Werk** enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). **Das Werk** ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). **Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart

1136. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 1125. — Seite 529—544.
Mit 1 Figur.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationeller Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1125. — Seite 529—544. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden **Kapitels** gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden und Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden der Lösungen** derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, **zugleich aber** auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1766. Ueber die Amalgame vgl. Antw. auf Frage 10 und Frage 90.

Erkl. 1767. In physikalischer Hinsicht ist vor allem die Eigenschaft des metallischen Quecksilbers von Wichtigkeit, dass es sich bei einer zwischen 0 und 100° liegenden Temperatur gleichmässig ausdehnt, worauf seine Verwendung zum Füllen der Thermometerröhren beruht.

aufzulösen, indem sog. Amalgame[1]) entstehen. Das Quecksilber besitzt besonders in dampfförmigem Zustande äusserst giftige Eigenschaften[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1766.
[2]) „ „ 1767.

Frage 328. Was ist über die Verwendung des metallischen Quecksilbers anzuführen?

Erkl. 1768. Von Verbindungen, welche direkt aus Quecksilber oder mittels desselben dargestellt werden, seien die für die Medizin wichtigen Quecksilbersalze: Quecksilberchlorür $= Hg_2Cl_2$, Quecksilberchlorid $= HgCl_2$, Quecksilberjodür $= Hg_2J_2$, Quecksilberoxydulnitrat $= Hg_2(NO_3)_2$ erwähnt.

Erkl. 1769. Ueber die Verwendung des Quecksilbers in dem sogenannten Amalgamationsverfahren, namentlich bei der Silbergewinnung sei erwähnt, dass das aus den Erzen auf mehr oder weniger komplizierte Weise abgeschiedene Silber, um es von den Beimengungen zu trennen, in Quecksilber aufgelöst und das flüssige Silberamalgam schliesslich geglüht wird, wobei das Quecksilber überdestilliert, während reines Silber zurückbleibt.

Erkl. 1770. Bei der Feuerversilberung wird auf die Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände aus Neusilber, Argentan, Tombak u. s. w. flüssiges Silberamalgam aufgebürstet und die so präparierten Massen werden schliesslich in besonderen Oefen erhitzt. Nachdem das Quecksilber verdampft ist, poliert man den aus Silber bestehenden Ueberzug in bekannter Weise.

Erkl. 1771. Ueber die Anwendung des metallischen Quecksilbers in der Herstellung von Thermometern, Barometern etc. vgl. Erkl. 1767.

Antwort. Das metallische Quecksilber findet eine äusserst vielseitige Verwendung. Unter anderem dient es:

1). zur Darstellung verschiedener Quecksilberpräparate[1]),

2). als Lösungsmittel[2]) bei der Gold- und Silbergewinnung (nach dem sog. Amalgamierverfahren),

3). in der sog. Feuerversilberung- und -vergoldung als Lösungsmittel[3]) für Silber und Gold,

4). zur Anfertigung von Thermometern[4]), Barometern, Manometern u. s. w.,

5). bei wissenschaftlichen Untersuchungen (besonders in der Gasanalyse) als Absperrflüssigkeit für Gase u. s. w.

[1]) Siehe Erkl. 1768.
[2]) „ „ 1769.
[3]) „ „ 1770.
[4]) „ „ 1771.

---

131). Ueber die Verbindungen des Quecksilbers.

Frage 329. Was ist im allgemeinen über die Quecksilberverbindungen zu bemerken?

Erkl. 1772. Das Quecksilber zeigt in überraschender Weise eine grosse Verwandtschaft

Antwort. Das Quecksilber[1]) vermag zwei Reihen von Verbindungen zu bilden:

[1]) Siehe Erkl. 1772.

mit dem Zink und Cadmium. Diese drei Elemente besitzen die Eigenschaft sehr leicht flüchtig zu sein; das Quecksilber bildet eine Reihe von Verbindungen, welche der allgemeinen Formel HgX_2 entsprechen und denjenigen des Zinks und Cadmiums äusserst ähnlich sind. So ist z. B. das Quecksilberoxydsulfat im Stande, mit Alkalisulfaten Doppelsalze zu bilden, welche mit den Doppelsulfaten des Zinks und Cadmiums isomorph sind. Indessen unterscheidet die Eigenschaft des Quecksilbers, sog. Mercuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen der allgemeinen Formel: Hg_2X_2 zu bilden, dieses Element wieder in scharfer Weise von den beiden Elementen: Zink und Cadmium und bringt dasselbe in nächste Beziehung zu dem Kupfer und Silber, welche gleichfalls Oxydulverbindungen von der Formel: M_2X_2 zu bilden vermögen.

1). Quecksilberoxydul- oder Mercuroverbindungen,

2). Quecksilberoxyd- oder Mercuriverbindungen.

Erstere besitzen die allgemeine Formel: Hg_2X_2 und gleiche Eigenschaften wie die Kupferoxydul- und Silberverbindungen, letztere, welche der allgemeinen Formel: HgX_2 entsprechen, sind den Verbindungen des Zinks und Cadmiums ähnlich.

Durch Oxydation lassen sich die Quecksilberoxydulverbindungen in die Oxydverbindungen leicht überführen und umgekehrt diese durch Reduktion in jene verwandeln.

Frage 330. Was ist über die wichtigeren Quecksilberverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, ihres chemischen Verhaltens und ihrer Verwertung anzuführen?

Erkl. 1773. In seinen Oxydulverbindungen ist das Quecksilber dem Kupfer und Silber sehr ähnlich, während die Oxydverbindungen völlig denjenigen des Zinks und Cadmiums gleichen.

Erkl. 1774. Das Quecksilberbromür = Hg_2Br_2, welches gleichfalls eingehender untersucht ist, verhält sich in seinen chemischen Eigenschaften dem Chlorür ganz analog. Auch das Quecksilberfluorür = Hg_2Fl_2 und verschiedene Quecksilbersalze sauerstoffhaltiger Halogensäuren sind dargestellt worden.

Erkl. 1775. Von Mercuri- oder Quecksilberoxydverbindungen seien noch das Quecksilberbromid = $HgBr_2$ und das Quecksilberfluorid = $HgFl_2$ erwähnt, welche dem Chloride, bezw. Jodide ähnlich sind. Quecksilberoxydsalze sauerstoffhaltiger Chlorsäuren sind gleichfalls bekannt.

Erkl. 1776. Das Quecksilberoxydul = Hg_2O kann auch gewonnen werden, wenn man eine schwach salpetersaure Lösung von Quecksilberoxydulnitrat = $Hg_2(NO_3)_2$ in der Kälte unter Umrühren mit verdünnter Kalilauge vermischt. Hiebei entsteht das Oxydul im Sinne der Gleichung:

Antwort. Wichtigkeit besitzen die folgenden Verbindungen des Quecksilbers:

a). Quecksilberoxydulverbindungen[1]):

1). Quecksilberoxydul = Hg_2O,
2). Quecksilberchlorür = Hg_2Cl_2,
3). Queksilberjodür = Hg_2J_2,
4). Quecksilberoxydulnitrat = $Hg_2(NO_3)_2$.
5). Quecksilberoxydulsulfat = Hg_2SO_4.

b). Quecksilberoxydverbindungen:

6). Quecksilberoxyd = HgO
7). Quecksilberchlorid = $HgCl_2$
8). Quecksilberjodid = HgJ_2
9). Quecksilberoxydnitrat = $Hg(NO_3)_2$
10). Quecksilberoxydsulfat = $HgSO_4$.

1). Das **Quecksilberoxydul** oder Mercurooxyd = Hg_2O entsteht[2]) allgemein durch Zersetzung der Quecksilberoxydulsalze mittelst Kali- oder Natronlauge und wird am einfachsten gewonnen, wenn man Quecksilberchlorür mit Wasser anreibt und zu der Mischung rasch Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzusetzt. Seine Bildung erfolgt hierbei im Sinne der Gleichung:

---

[1]) Siehe die Erkl. 1773, 1774 und 1775.
[2]) „ Erkl. 1776.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Kaliumhydroxyd, Quecksilberoxydul, Salpetersaures Kalium, Wasser

Das auf diese Weise gewonnene Quecksilberoxydul wird in den Apotheken als sogenanntes Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum d. h. reines schwarzes Quecksilberoxydul vielfach dargestellt. Das durch Verreiben von Quecksilberchlorür mit Kalilauge dargestellte Oxydul führt in der Pharmacie den Namen Mercurius cinereus oder schwarzer Merkur. Ueber die alte Bezeichnung: Mercurius für Quecksilber vgl. Erkl. 62 Bd. I. Im Englischen und Französischen ist dieser Name beibehalten, so heisst das Quecksilber bei den Engländern mercury, bei den Franzosen mercure.

Erkl. 1777. Von dem Quecksilberoxydul leiten sich die Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze ab. Dieselben besitzen wie die Oxydsalze die Eigenschaft, von Wasser äusserst leicht in basische Salze und freie Säure zerlegt zu werden, weshalb sie, soweit sie überhaupt löslich sind, in reiner wässriger Lösung nicht existenzfähig sind, sondern nur bei Gegenwart freier Säure in wässriger Lösung beständig sind.

Für die Mercuro- oder Quecksilberoxydulsalze gelten folgende allgemeinen Reaktionen, wobei als Beispiel die wässrige mit überschüssigem Quecksilber versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul $= Hg_2(NO_3)_2$ genommen sei:

Aus der Lösung von Quecksilberoxydulnitrat $= Hg_2(NO_3)_2$ fällt

1). metallisches Kupfer, z. B. ein hineingehängter Kupferstreifen, das gesamte Quecksilber, welches sich als grauer Ueberzug auf dem Kupfer niederschlägt und entsprechend der folgenden Gleichung entsteht:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu = Hg_2 + Cu(NO_3)_2$$

Quecksilberoxydulnitrat, Kupfer, Quecksilber, Kupfernitrat

2). eine wässrige Lösung von Schwefligsäure graues, pulverförmiges, metallisches, Quecksilber gemäss der Gleichung:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2Hg + H_2SO_4 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Schwefligsäure, Wasser, Quecksilber, Schwefelsäure, Salpetersäure

3). eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure ebenfalls metallisches Quecksilber, das sich im Sinne der Gleichung bildet:

$$Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 + 2HCl = 2Hg + SnCl_4 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Zinnchlorür, Chlorwasserstoffsäure, Quecksilber, Zinnchlorid, Salpetersäure

$$Hg_2Cl_2 + 2NaOH = Hg_2O + 2NaCl + H_2O$$

Quecksilberchlorür, Natriumhydroxyd, Quecksilberoxydul, Chlornatrium, Wasser

Das auf diese Weise erhaltene Oxydul wird mit Wasser ausgewaschen, um das im Ueberschuss angewandte Natron und das bei der Reaktion gebildete Chlornatrium zu entfernen, und schliesslich im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Dasselbe[1]) stellt ein sammetschwarzes Pulver dar, welches am Licht bereits Zersetzung erleidet und auch schon bei geringer Temperaturerhöhung in Quecksilberoxyd $= HgO$ und Sauerstoff zerfällt. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich unter Abgabe seines gesamten Sauerstoffs in metallisches Quecksilber. Von den Säuren wird es in die unlöslichen oder schwerlöslichen Mercurosalze verwandelt.

In der Medizin findet das Oxydul Anwendung.

2). Das **Quecksilberchlorür** oder Mercurochlorid[1]) $= Hg_2Cl_2$ wird am einfachsten durch Mischen von 3 Teilen metallischem Quecksilber mit 4 Teilen Quecksilberchlorid und Sublimation des erhaltenen Gemenges dargestellt. Das nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

Mercurichlorid, Quecksilber, Mercurochlorid

entstandene Chlorür scheidet sich an den oberen kälteren Teilen des zur Sublimation benutzten Gefässes als eine gelblichweisse strahlig kristallinische, aus quadratischen Prismen bestehende Masse ab, deren spezifisches Gewicht 7,2 beträgt.

In Wasser und Alkohol ist es unlöslich, von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht verändert. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt es sich in Chlorid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber entsprechend der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$

Mercurochlorid, Mercurichlorid, Quecksilber

---

[1]) Siehe Erkl. 1777.

4). **Natron- oder Kalilauge** schwarzes Quecksilberoxydul:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Kaliumhydroxyd, Quecksilberoxydul, Salpetersaures Kalium, Wasser

5). **Salmiakgeist** schwarzes Hydrargyroamidonitrat entsprechend der Gleichung:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2(NH_3 + H_2O) = Hg_2(NH_2)NO_3 + NH_4NO_3 + 2H_2O$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Salmiakgeist, Hydrargyroamidonitrat, Salpetersaures Ammonium, Wasser

6). **Salzsäure** oder in Wasser lösliche Chloride unlösliches weisses Quecksilberchlorür gemäss der Gleichung:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Quecksilberchlorür, Salpetersäure

7). **Schwefelwasserstoff** einen schwarzen aus Quecksilbersulfid und Quecksilbermetall bestehenden Niederschlag:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = HgS + Hg + 2HNO_3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Schwefelwasserstoff, Quecksilbersulfid, Quecksilber, Salpetersäure

Erkl. 1778. Das Quecksilberchlorür $= Hg_2Cl_2$ führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Calomel, Quecksilberprotochlorid, im Englischen Mild muriate of mercury, Subchloride of mercury oder Calomel, im Französischen Mercure doux oder Protochlorure de mercure.

Dasselbe findet in der Medizin vielfache Anwendung und wirkt wegen seiner Unlöslichkeit nicht so heftig wie das Chlorid $= HgCl_2$.

Erkl. 1779. Quecksilberjodür lässt sich auch durch Vermischen einer schwach salpetersauren Quecksilberoxydulnitratlösung mit einer Jodkaliumlösung darstellen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KJ = Hg_2J_2 + 2KNO_3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Jodkalium, Quecksilberjodür, Salpetersaures Kalium

Da bei dieser Reaktion stets etwas Jodid entsteht, so ist es zweckmässig, den abfiltrierten Niederschlag mit Weingeist auszuwaschen, weil dieser das Quecksilberjodid leicht auflöst, während Quecksilberjodür in Alkohol völlig unlöslich ist.

Erkl. 1780. Das Quecksilberjodür $= Hg_2J_2$ trägt in den Apotheken die lateinische Bezeichnung: Hydrargyrum jodatum flavum d. i. gelbes

Von konzentrierter heisser Schwefelsäure wird es zerlegt, indem sich Quecksilberoxydsulfat und Quecksilberchlorid bilden:

$$Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 = HgSO_4 + HgCl_2 + H_2$$

Quecksilberchlorür, Schwefelsäure, Quecksilberoxydsulfat, Quecksilberchlorid, Wasserstoff

In analoger Weise verwandelt es sich in Gegenwart von Salpetersäure in Mercurinitrat $= Hg(NO_3)_2$ und Quecksilberchlorid. Von Chlor wird es in Chlorid $= HgCl_2$ verwandelt und auch Brom, sowie Jod vereinigen sich mit dem Chlorür. Am Licht zersetzt es sich allmählig unter Abscheidung von Quecksilber. Beim Erhitzen sublimiert es ohne zu schmelzen. Eigentümlich ist sein Verhalten gegen Ammoniak; wird es mit Salmiakgeist übergossen, so färbt es sich schwarz, indem entsprechend der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2(NH_3 + H_2O) = Hg_2Cl(NH_2) + NH_4Cl + 2H_2O$$

Quecksilberchlorür, Salmiakgeist, Mercurochloramid, Chlorammonium (Salmiak), Wasser

schwarzes Mercurochloramid entsteht.

Das Quecksilberchlorür ist eins der wichtigsten Heilmittel[1]).

3). Das **Quecksilberjodür** oder Mercurojodid $= Hg_2J_2$ wird durch Verreiben von Quecksilber mit der erforderlichen Menge Jod zweckmässig unter Weingeist erhalten[2]).

Dasselbe[3]) bildet gelbe tetragonale Kristalle oder ein grüngefärbtes Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Am Licht zersetzt es sich rasch, indem unter Abscheidung von Quecksilber Quecksilberjodid entsteht. Beim langsamen Erhitzen sublimiert es (gegen 190°) unzersetzt, während es bei raschem Erhitzen unter Abscheidung von Quecksilber teilweise Zersetzung erleidet.

[1]) Siehe Erkl. 1778.
[2]) „ „ 1779.
[3]) „ „ 1780.

Jodquecksilber im Gegensatz zum Hydrargyrum bijodatum rubrum d. i. rotes Quecksilberjodid = HgJ_2.

Erkl. 1781. Auch eine Doppelverbindung von Quecksilberjodür mit Quecksilberjodid = $Hg_2J_2 + 2HgJ_2$ ist bekannt. Dieselbe entsteht, wenn man das aus einer salpetersauren Lösung von Quecksilberoxydulnitrat gefällte Quecksilberjodür längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt.

Erkl. 1782. Eine sehr gute Vorschrift zur Darstellung des Mercuronitrats = $Hg_2(NO_3)_2$ ist von Mohr angegeben. Nach derselben wird Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 mit überschüssigem Quecksilber in der Kälte stehengelassen. Nach einiger Zeit kristallisiert das neutrale wasserhaltige Salz von der Formel: $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ aus; sobald die Abscheidung beendigt ist, erwärmt man, bis sich die Kristalle wieder gelöst haben, filtriert und lässt das Filtrat langsam erkalten. Das neutrale Salz von obiger Zusammensetzung scheidet sich in monoklinen Tafeln aus und ist vollständig frei von basischem Salz, das bei anderen Darstellungsmethoden stets nebenher entsteht.

Erkl. 1783. Die Zersetzung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls in basisches Salz bei Gegenwart von viel Wasser erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul}}{Hg_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul}}{Hg_2(OH)NO_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Erkl. 1784. Ausser dem basischen Mercuronitrat von der Zusammensetzung = $Hg_2(OH)NO_3$ sind auch noch andere basischsalpetersaure Quecksilberoxydulsalze bekannt, welche als Gemenge des neutralen Salzes mit obigem basischen Salze zu betrachten sind wie z. B. $Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2(OH)NO_3$, $Hg_2(NO_3)_2 + 2Hg_2(OH)NO_3$ und $Hg_2(NO_3)_2 + 4Hg_2(OH)NO_3$. Dieselben entstehen, wenn das neutrale Salz in wenig Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung zum Sieden erhitzt wird, oder wenn die bei der Darstellung des neutralen Mercuronitrats gewonnenen Mutterlaugen mit metallischem Quecksilber erhitzt werden.

Erkl. 1785. Das Quecksilberoxydulnitrat vermag eine Reihe wohlcharakterisierter Doppelsalze zu bilden namentlich mit Ammoniumnitrat, Baryumnitrat, Strontiumnitrat und Bleinitrat.

Auch das Jodür wird in der Medizin vielfach verwandt [1]).

4). Das **Quecksilberoxydulnitrat** oder Mercuronitrat = $Hg_2(NO_3)_2$ wird durch Einwirkung von nicht zu starker kalter Salpetersäure auf Quecksilber im Ueberschuss erhalten [2]) und scheidet sich aus der vom überschüssigen Quecksilber abgegossenen oder abfiltrierten Lösung in grossen monoklinen farblosen Tafeln von der Zusammensetzung = $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ aus. In wenig Wasser löst sich das neutrale Salz glatt auf, während es in überschüssigem Wasser Zersetzung erleidet [3]), indem sich unlösliches basisches Quecksilberoxydulnitrat bildet. Ausser letzterem basischen Oxydulnitrat, welches die Zusammensetzung $Hg_2(OH)NO_3$ besitzt, sind noch verschiedene basische Quecksilberoxydulnitrate bekannt [4]).

Das neutrale Quecksilberoxydulnitrat wird in den Apotheken als Material für die Bereitung anderer Quecksilberpraeparate vielfach benutzt [5]).

5). Das **schwefelsaure Quecksilberoxydul** oder Mercurosulfat = Hg_2SO_4 lässt sich durch Erwärmen gleicher Mengen von konzentrierter Schwefelsäure und metallischem Quecksilber, bis letzteres verschwunden ist, gewinnen [6]) und hinterbleibt hierbei als ein weisses Kristallmehl. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer schwach salpetersauren Lösung von Quecksilberoxydulnitrat scheidet es sich in kleinen Prismen ab.

Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen, nach dem Erkalten weissen kristallinischen Masse und sublimiert bei höherer Temperatur fast unzersetzt. Am Licht färbt es sich allmälig grau.

6). Das **Quecksilberoxyd** oder Mercurioxyd = HgO entsteht [7]) bei anhaltendem Erhitzen von metallischem Queck-

[1]) Siehe Erkl. 1781.
[2]) „ „ 1782.
[3]) „ „ 1783.
[4]) „ „ 1784.
[5]) „ die Erkl. 1785 und 1786.
[6]) „ „ 1787.
[7]) „ „ 1788.

Erkl. 1786. In den Apotheken führt das Quecksilberoxydulnitrat den Namen: Mercurius nitrosus frigide paratus d. h. in der Kälte dargestelltes salpetersaures Quecksilberoxydul. Dasselbe dient entweder zur Herstellung anderer Quecksilberpräparate oder zur Bereitung des in der Medizin häufig benutzten sog. liquor Hydrargyri nitrici oxydulati d. h. Lösung von Quecksilberoxydulnitrat. Dieselbe wird durch Auflösen des neutralen Salzes in wenig Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gewonnen.

Erkl. 1787. Die Bildung des Mercurosulfats = $Hg_2(SO_4)_2$ beim Behandeln von metallischem Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{Hg_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Quecksilberoxydul}}{Hg_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Hierbei ist es jedoch erforderlich, dass Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist, da sonst entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Schwefelsaures Quecksilberoxyd}}{HgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

schwefelsaures Quecksilberoxyd = $HgSO_4$ gebildet wird.

Erkl. 1788. Auch durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid = $HgCl_2$ mit Natronlauge entsteht Quecksilberoxyd gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Es ist eigentümlich, dass das auf diese Weise gewonnene Oxyd gelbe Farbe besitzt und ein amorphes Pulver darstellt. Beim Erhitzen nimmt auch diese Modifikation schwarze Farbe an, die beim Erkalten gleichfalls in eine gelbrote übergeht.

Erkl. 1789. Das rote Quecksilberoxyd = HgO führt noch folgende Bezeichnungen: Roter Präcipitat, rotes Quecksilberoxyd, im Französischen: Oxyde rouge de mercure oder Précipité rouge, im Englischen: Red oxyd of mercury, während für das gelbe auf nassem Wege dargestellte Oxyd die Namen: Präcipitiertes Quecksilberoxyd, gelbes Mercurioxyd, im Französischen: Oxyde jaune de mercure, im Englischen: Yellow oxid of mercury gebräuchlich sind.

In der Pharmacie findet das rote Quecksilberoxyd unter den Namen: Hydrargyrum oxydatum rubrum oder Mercurius praecipitatus ruber, das gelbe Oxyd unter der Bezeichnung: Hydrargyrum

silber an der Luft bei einer dem Siedepunkte desselben naheliegenden Temperatur und kann auch durch Glühen von Mercuro- oder Mercurinitrat erhalten werden, da diese beiden Salze bei der angegebenen Temperatur sich entsprechend den Gleichungen:

$$\underset{\text{Quecksilberoxydulnitrat}}{Hg_2(NO_3)_2} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{2HgO} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2NO_2}$$

$$\underset{\text{Quecksilberoxydnitrat}}{2Hg(NO_3)_2} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{2HgO} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd}}{2NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

unter Entweichen von Stickstofftetroxyd in Quecksilberoxyd verwandeln.

Dasselbe[1]) stellt ein rotes kristallinisches Pulver vom spezif. Gewichte 11,2 dar. Von Wasser wird es in Spuren gelöst, von Säuren leicht in die meist löslichen entsprechenden Oxydsalze übergeführt. Beim Erhitzen wird es schwarz, nimmt aber in der Kälte wieder gelbrote Farbe an. Gegen 400° zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilberoxyd wird in der Medizin verwendet[1]).

7). Das **Quecksilberchlorid** oder Mercurichlorid[2]) = $HgCl_2$ wird im Grossen durch Sublimation oder Destillation eines aus Quecksilberoxydsulfat und Kochsalz bestehenden Gemenges gewonnen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Quecksilberoxydsulfat}}{HgSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4}$$

Das nach der vorstehenden Gleichung gebildete Mercurichlorid sublimiert oder destilliert in die Vorlagen, während das bei der Reaktion entstehende schwefelsaure Natrium zurückbleibt. Auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salz-

---

[1]) Siehe Erkl. 1789.
[2]) „ „ 1790.

oxydatum via humida paratum d. h. auf nassem **Wege bereitetes Quecksilberoxyd** zur Herstellung von Salben und ferner zur Gewinnung verschiedener anderer Quecksilberverbindungen vielfache Verwendung.

Erkl. 1790. Von dem Quecksilberoxyd = HgO leiten sich die Quecksilberoxydsalze ab, welche, abgesehen von dem Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid in Wasser ohne Zersetzung nicht löslich sind. Für die Oxydsalze des Quecksilbers sind eine Reihe von Umsetzungen charakteristisch.

Aus einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid = $HgCl_2$ fällt:

1). ein hineingebrachtes Kupferblech metallisches Quecksilber, das im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Kupferchlorid}}{CuCl_2}$$

entsteht und als grauer oder glänzender Ueberzug das Kupfer bedeckt,

2). Schwefligsäurelösung beim Erwärmen gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl_2} + \underset{\text{Schwefligsäure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

weisses Quecksilberchlorür, welches bei längerem Erhitzen weiter zu metallischem Quecksilber reduziert wird entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Schwefligsäure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Quecksilber}}{2Hg} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

3). Zinnchlorür zunächst weisses Quecksilberchlorür, welches besonders bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorür in metallisches Quecksilber verwandelt wird gemäss den Gleichungen:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl_2} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} = \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Zinntetrachlorid}}{SnCl_4}$$

$$\underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} = \underset{\text{Quecksilber}}{2Hg} + \underset{\text{Zinntetrachlorid}}{SnCl_4}$$

4). Natron- und Kalilauge gelbes Quecksilberoxyd vgl. Erkl. 1788.

5). Salmiakgeist weisses Hydrargyriamidochlorid oder Mercuriamidochlorid gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Hydrargyriamidochlorid}}{HgCl(NH_2)} + \underset{\text{Chlorammonium}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

säure oder von metallischem Quecksilber in Königswasser lässt es sich darstellen und zwar entsteht es hierbei im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Quecksilber}}{3Hg} + \underset{\text{sog. Königswasser}}{2[HNO_3 + 3HCl]} = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{3HgCl_2} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

Aus heiss gesättigten wässerigen Lösungen kristallisiert es in langen farblosen rhombischen Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Teilen Wasser löslich sind und von Alkohol und Aether noch leichter aufgenommen werden. Das spezifische Gewicht beträgt 5,4. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst gegen 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 293° unter voraufgehendem Sublimieren siedet. Von reduzierenden Substanzen wird es in unlösliches Chlorür = Hg_2Cl_2 übergeführt. Beim Vermischen seiner wässerigen Lösung mit Salmiakgeist scheidet sich ein schwerer weisser Niederschlag von Mercurichloramid, sog. weissem Präcipitat = $HgCl(NH_2)$ aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Salmiakgeist}}{2(NH_3 + H_2O)} = \underset{\text{Mercurichloramid}}{HgCl(NH_2)} + \underset{\text{Chlorammonium}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

erfolgt. Mit zahlreichen Chloriden vermag es Doppelsalze[1]) zu bilden. Es ist von scharfem, ätzendem metallischem Geschmack, wirkt als stark ätzendes Gift und besitzt die Eigenschaft, die Fäulnisbakterien zu töten. Ausserdem ist es das sicherste Desinfektionsmittel.

Das Quecksilberchlorid[2]) findet eine vielseitige Anwendung; unter anderem dient es in der Medizin als innerliches und äusserliches Arzneimittel, in den Apotheken zur Darstellung verschiedener

---

[1]) Siehe Erkl. 1792 und 1793.
[2]) „ „ 1791.

6). **Jodkalium** rotes im überschüssigen Fällungsmittel lösliches Quecksilberjodid:

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$$
Quecksilber-chlorid Jodkalium Quecksilber-jodid Chlor-kalium

7). **Schwefelwasserstoff** langsam schwarzes Quecksilbersulfid im Sinne der Gleichung:

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2HCl$$
Quecksilber-chlorid Schwefel-wasserstoff Quecksilber-sulfid Chlor-wasserstoff

Erkl. 1791. Das Quecksilberchlorid = $HgCl_2$ führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Sublimat (wegen seiner leichten Sublimierbarkeit), ätzendes Quecksilberchlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, im Englischen: Bichloride of mercury oder Corrosive mercury, im Französischen: Deutochlorure de mercure oder Sublime corrosif. In den Apotheken führt es die Namen: Hydrargyrum muriaticum corrosivum oder Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum bichloratum.

Erkl. 1792. Von Doppelsalzen seien unter anderen das

Kaliumquecksilberchlorid = $HgCl_2 + KCl + H_2O$
Natriumquecksilberchlorid = $HgCl_2 + NaCl$
Ammoniumquecksilberchlorid = $HgCl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$

angeführt.

Diese und andere wie das Calcium-, Barium-, Magnesium- und Zinkquecksilberchloriddoppelsalz entstehen beim Vermischen der entsprechenden gesättigten Lösungen, doch sei erwähnt, dass die Zusammensetzung eine nach den Mengen der als gesättigte Lösungen benutzten Chloride wechselnde ist und ausser obigen Doppelsalzen auch noch andere erhalten worden sind.

Erkl. 1793. Das Quecksilberchlorid vermag ferner basische Salze, sog. Oxychloride, zu bilden. Dieselben entstehen z. B., wenn Sublimatlösung ($HgCl_2$) mit Quecksilberoxyd erhitzt oder mit Natronlauge nur unvollständig gefällt wird. Dieselben sind teils amorph, teils kristallinisch. Angeführt seien unter anderen die basischen Chloride:

$$Hg_3O_2Cl_2 = 2HgO + HgCl_2,$$
$$Hg_4O_3Cl_2 = 3HgO + HgCl_2,$$
$$Hg_5O_4Cl_2 = 4HgO + HgCl_2.$$

Diese und ähnliche Oxychloride sind jedoch nicht als Gemische von Oxyd und Chlorid aufzufassen, sondern als molekulare Verbindungen; dem erstgenannten basischen Chlorid kommt z. B. die folgende schematische Zusammensetzung zu:

$$Hg_3O_2Cl_2 = \begin{matrix} Hg\langle^{Cl}_{O} \\ Hg\langle^{O}_{O} \\ Hg\langle^{O}_{Cl} \end{matrix}$$

Quecksilberpräparate, zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen und als Desinfectionsmittel, besonders bei chirurgischen Operationen.

8). Das **Quecksilberjodid** oder Mercurijodid = HgJ_2 entsteht in einfachster Weise durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod in den entsprechenden Mengenverhältnissen und lässt sich auch durch Vermischen einer Quecksilberchloridlösung mit Jodkaliumlösung darstellen[1]). Im letzteren Falle scheidet sich das entsprechend der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$$
Quecksilber-chlorid Jod-kalium Quecksilber-jodid Chlor-kalium

entstandene Jodid als gelber Niederschlag aus, welcher jedoch bald rot wird.

Es stellt ein scharlach- oder hyazinthrotes Pulver, dar, welches in Wasser nur wenig, leicht aber in Alkohol, Aether und den sog. fetten Oelen z. B. Olivenöl löslich ist. Aus Alkohol kristallisiert es in roten quadratischen Octädern. In Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung löst es sich ebenfalls leicht. Beim Erwärmen (gegen 150°) nimmt[2]) es gelbe, dann orange Farbe an, bei 250° schmilzt es zu einer dunkelroten Flüssigkeit und bei 350° siedet es, wobei es gleichzeitig in gelben, glänzenden rhombischen Nadeln sublimiert, welche beim Berühren (Ritzen) mit einem scharfen Gegenstande wieder rote Farbe annehmen[3]). Das Quecksilberjodid ist äusserst giftig und wird in der Medizin vielfach benutzt[4]).

9). Das **salpetersaure Quecksilberoxyd** oder Mercurinitrat = $Hg(NO_3)_2$ lässt sich in reiner Form nur schwer gewinnen, da es sich äusserst leicht in basische Salze verwandelt. In Lösung entsteht es beim Auflösen von metallischem Quecksilber oder Quecksilberoxyd in einem Ueberschuss von heisser Salpetersäure. Dampft man die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein, so resultiert ein Sirup, welcher das zwei Molekule Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1794.
[2]) „ Exp. und Erkl. 1795.
[3]) „ Erkl. 1796 und 1797.
[4]) „ „ 1798.

Erkl. 1794. Das durch Vermischen einer Quecksilberchloridlösung mit Jodkalium erhaltene Quecksilberjodid bildet das officinelle Hydrargyrum bijodatum rubrum in den Apotheken.

Exp. 7. Um den Uebergang des roten Quecksilberjodids in das gelbe und umgekehrt die Rückverwandlung der gelben in die rote Form („Modifikation") deutlich zu sehen, mischt man rotes Quecksilberjodid mit einer verdünnten Lösung von Gummi arabicum, bestreicht mit der roten Masse ein Stückchen Papier und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

Sobald nun das trockene Papier erwärmt wird, färbt sich das Jodid, welches mit Teilchen von Gummi arabicum gemischt ersteres bedeckt, gelb, und diese Farbe geht augenblicklich wieder in eine rote über, wenn man die gelbe Masse mit einem harten Gegenstande reibt oder ritzt.

Erkl. 1795. Die gelben rhombischen Nadeln, in welchen das rote Quadratoktaeder bildende gewöhnliche Jodid sublimiert, werden beim Berühren mit einem scharfen Gegenstand sofort in die rote Modification d. h. in rote quadratische Oktaeder zurückverwandelt.

Wegen dieser Eigenschaft des Quecksilberjodids in zwei hinsichtlich der Farbe und Kristallform verschiedenen Formen aufzutreten, gehört dasselbe zu denjenigen Verbindungen, die in sog. allotropen Modifikationen vorkommen (vgl. Erkl. 244 Bd. 1).

Erkl. 1796. Das Quecksilberjodid ist befähigt, eine grosse Zahl von Doppelsalzen mit anderen Jodiden zu bilden, z. B. Kaliumquecksilberjodid $= 2HgJ_2 + 2KJ + 3H_2O$. Dasselbe entsteht beim Auflösen der entsprechenden Menge Quecksilberjodid in der betreffenden Menge einer Jodkaliumlösung und scheidet sich beim Erkalten in langen gelben Prismen aus.

Erkl. 1797. Das Quecksilberjodid bildet einen Bestandteil des für den schnellen Nachweis von Ammoniak wichtigen *Nessler*schen Reagens. Dieses stellt eine mit Kaliumhydroxyd vermischte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium dar und ruft selbst in verdünnten Lösungen von Ammoniak bezw. Salmiakgeist einen rotbraunen Niederschlag von sog. Dimercurammoniumjodid hervor, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

$$\underset{\text{Salmiakgeist}}{(NH_3 + H_2O)} + \underset{\text{Quecksilberjodid}}{2HgJ_2} + \underset{\text{Jodkalium}}{4KJ} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3KOH} =$$

$$\underbrace{NH_2J + H_2O}_{\text{Wasserhaltiges Dimercurammoniumjodid}} + \underset{\text{Jodkalium}}{7KJ} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Erkl. 1798. Das Quecksilberbromid $= HgBr_2$, das Quecksilberfluorid $= HgFl_2$ und verschiedene Quecksilberoxydsalze der Halogenoxysäuren sind gleichfalls dargestellt worden.

enthaltende neutrale Mercurinitrat $= Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$ darstellt. In der sirupösen Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle aus, welche aus neutralem Salz und 1 Molekul Wasser bestehen $= Hg(NO_3)_2 + H_2O$, an der Luft zerfliessen und unter Abgabe von Salpetersäure sich zersetzen. Beim Verdünnen der, wie oben angegeben, dargestellten salpetersauren Lösung mit Wasser scheidet sich ein basisches Salz von komplizierter Zusammensetzung aus.

10). Das **Quecksilberoxydsulfat** oder Mercurisulfat $= HgSO_4$, welches beim Auflösen von metallischem Quecksilber oder Quecksilberoxyd in heisser überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird[1]), bildet eine unlösliche weisse, bei höherer Temperatur gelbe kristallinische Masse. Mit wenig Wasser in Berührung gebracht verwandelt es sich in das wasserhaltige Salz $= HgSO_4 + H_2O$, welches aber auf weiteren Zusatz von Wasser unter Abscheidung von Schwefelsäure in das basische Salz $= HgSO_4 + 2HgO$ übergeht, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

$$\underset{\text{Neutrales Mercurisulfat}}{3HgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} =$$

$$\underbrace{HgSO_4 + 2HgO}_{\text{Basisches Quecksilberoxydsulfat}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4}$$

Mit verschiedenen Alkalisulfaten vereinigt sich das schwefelsaure Quecksilberoxyd zu charakteristischen Doppelsalzen[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1799.
[2]) „ „ 1800.

Erkl. 1799. Die Bildung des Mercurisulfats = $HgSO_4$ beim Auflösen von metallischem Quecksilber in einem Ueberschusse heisser konzentrierter Schwefelsäure erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Mercurisulfat}}{HgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

Erkl. 1800. Während die Existenz des Quecksilbersulfürs = Hg_2S nicht sicher erwiesen ist, ist das Quecksilbersulfid = HgS sicher bekannt und näher untersucht. Dasselbe kommt als sog. Zinnober natürlich in strahligkristallinischen dunkelroten Massen vor. Das künstlich durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefel bei Gegenwart von Wasser oder durch Fällen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Sulfid bildet einen schwarzen amorphen Niederschlag. Wird aber letzterer unter Luftabschluss erhitzt, so sublimiert er in gleichfalls strahligkristallinischen dunkelroten Massen, in denen der natürliche Zinnober vorkommt. Auch durch längeres Kochen mit Schwefelkalium z. B. bei 50° lässt sich die schwarze Modifikation in die rote überführen und das nach letztgenanntem Verfahren erhaltene rote Quecksilbersulfid bildet den im Handel befindlichen „künstlichen Zinnober" der in der Malerei mit Recht sehr geschätzt ist.

II. Ueber das Silber.

Symbol = Ag. Atomgewicht = 108. Einwertig.

Frage 331. Wie wird metallisches Silber gewonnen?

Antwort. Das Silber,[1]) welches in der Natur teils gediegen, teils und zwar vorwiegend in Verbindungen (sog. Erzen) vorkommt,[2]) wird hauptsächlich aus den Erzen gewonnen. Die Abscheiduug dieses Metalls ist eine verschiedenartige je nach der Natur der zur Verarbeitung gelangenden Erze.[3]) Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers kann erfolgen

1). auf trockenem Wege,
2). auf nassem Wege.

1). Das Verfahren behufs Gewinnung von Silber auf trockenem Wege zerfällt in zwei Teile:

Erkl. 1801. Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt und bildete bereits einen wichtigen Handelsgegenstand der Phönizier. Die alten Chemiker nannten es wegen seiner Farbe, welche an diejenige des Mondes erinnert, Luna (= lat. Bezeichnung für Mond) oder Diana (Göttin des Mondes). Im Griechischen wurde es *αργυρος* (sprich: argyros) nach *αργος* (sprich: argos = weiss) benannt. Aus diesem Namen entstand im Lateinischen die Bezeichnung: Argentum.

Erkl. 1802. Gediegen findet sich das Silber bald in Oktaedern kristallisierend, bald drahtförmig, haarförmig u. s. w. hauptsächlich in Sachsen, Norwegen, Mexico, Chile bisweilen in bedeutenden Mengen vor.

Für die Silbergewinnung wichtiger sind jedoch die Erze; zu diesen gehören:

---

[1]) Siehe Erkl. 1801.
[2]) „ „ 1802 und 1803.
[3]) „ „ 1804.

1). **Silberglanz** = Ag_2S, welcher regulär kristallisiert, ziemlich verbreitet namentlich im Erzgebirge, in Ungarn, Amerika u. s. w. vorkommt und einen fast nie fehlenden Bestandteil des Bleiglanzes (PbS) sowie vieler Kupfererze bildet,

2). **Silberkupferglanz** = $Ag_2S + Cu_2S$, welcher an den Fundörtern des Kupferglanzes = Cu_2S angetroffen wird,

3) **Rothgiltigerz**, welches als sog. lichtes der Formel: $3Ag_2S + As_2S_3$, als sog. dunkles der Formel: $3Ag_2S + Sb_2S_3$ entspricht und zu welchem auch die Fahlerze zu rechnen sind, die wechselnde Gemenge von Kupferglanz, Silberglanz, Arsen- und Antimontrisulfid, von Eisen und Zinksulfid darstellen; die genannten Erze gehören zu den am häufigsten, namentlich in Sachsen, Böhmen, Schweden, Chile und Peru vorkommenden Silbererzen.

4) **Hornsilber** = $AgCl$, welches namentlich in Mexico gefunden wird.

Charakteristisch ist, dass die Silbererze sich stets neben Kupfer- oder Bleierzen oder neben beiden finden, dass in den Kupfererzen und namentlich im Bleiglanz stets Silber vorkommt.

Zur Zeit wird die grösste Menge Silber aus Mexico, Peru, Chile und Kalifornien importiert.

Erkl. 1803. Auch im Meerwasser sowie in gewissen Meerespflanzen (Fucusarten) ist Chlorsilber nachgewiesen, selbst in verschiedenen Landpflanzen soll es vorkommen.

Erkl. 1804. Die für die hüttenmännische Gewinnung des Silbers wichtigen Silbererze bezw. silberhaltigen Erze zerfallen in 2 Gruppen und zwar

1). in solche, welche in Folge ihres hohen Silbergehaltes nur oder vorwiegend auf Silber verarbeitet werden.

2). in solche, aus denen — wegen eines geringeren Silbergehaltes — nebem dem Silber auch Kupfer und Blei gewonnen werden.

Erkl. 1805. Die bei anderen Metallen übliche Ausschmelzung derselben aus den Erzen spielt beim Silber eine sehr unbedeute Rolle, da dieser Prozess ausschliesslich für sehr silberreiche Erze lohnend ist, die aber nur selten vorkommen.

Erkl. 1806. Bei der Gewinnung eines silberhaltigen Werkbleies, bei der sog. Bleiarbeit oder dem Verbleien, entsteht neben dem silberhaltigen Blei der silberfreie Stein, welcher Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält. Letztere beiden Sulfide werden von dem Blei fast gar nicht zersetzt.

a). Gewinnung von silberhaltigem Blei,

b). Abscheidung des Silbers aus dem zunächst dargestellten silberhaltigen Blei und beruht auf der Eigenschaft des Bleis mit Schwefelsilber sich bei Schmelztemperatur unter Bildung von mehr oder weniger silberhaltigem Blei und Schwefelblei umzusetzen etwa entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag_2S} + \underset{\text{Blei}}{2Pb} = \underset{\text{Silberhaltiges Blei}}{(Ag_2 + Pb)} + \underset{\text{Schwefelblei}}{PbS}$$

Dieser sog. Bleiarbeit werden nicht nur die eigentlichen Silbererze, sondern auch silberhaltige Blei- und Kupfererze unterworfen, indem man die zu entsilbernden Erze mit metallischem Blei zusammenschmilzt und aus dem hierbei gewonnenen silberhaltigen Werkblei, welches wegen seiner Leichtflüssigkeit sich ohne grosse Schwierigkeit von den übrigen Bestandteilen der verwandten Erze isolieren lässt, das metallische Silber abscheidet.[1]

Die Abscheidung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei oder die Trennung des Silbers vom Blei kann erfolgen

a). durch den als „Treiben“ oder „Abtreiben“ bezeichneten Prozess auf Treibherden,

b) durch das sog. Pattinsonieren,

c) durch den Zinkprozess.

a) Bei der **Treibarbeit** werden sog. Treibherde verwandt, welche (vgl. die umstehende Fig. 20 und Erkl. 1808) Gebläse-Flammenöfen mit rundem, vertieftem, porösem Herde darstellen, die von einer aus Blech gearbeiteten, auf der Innenseite mit feuerfestem Thon bekleideten Haube bedeckt sind. Beim Erhitzen des silberhaltigen Werkbleies[2] wird das Blei oxydiert zu leichtflüssigem Bleioxyd (Bleiglätte), welches teils aus Seitenöffnungen abfliesst, teils von der porösen Sole des Herdes aufgesogen wird, während das als edles Metall nicht oxydierbare Silber auf dem Herde zurückbleibt, welches nach Beendigung des Prozesses durch Besprengen mit Wasser

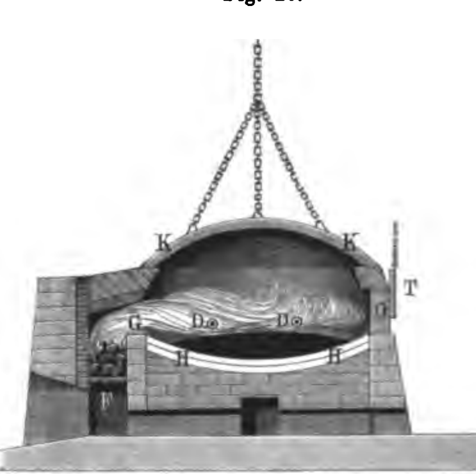
---

[1]) Siehe Erkl. 1805.

[2]) „ „ 1806.

Erkl. 1807. Bei dem sog. Verbleien, z. B. bei der mit der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers vereinigten Darstellung von Silber, wird das silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei zu Scheiben geschmolzen, welche als Saigerstücke bezeichnet werden und beim Erhitzen auf besonderen Gerüsten sich derartig verändern, dass das zuvor gebildete silberhaltige Blei in Folge seiner Leichtflüssigkeit ausschmilzt und in besonderen Gruben aufgesammelt wird. Dieses Verfahren zur Gewinnung des silberhaltigen Werkbleies wird als „Saigerprozess" bezeichnet. Die auf dem Saigergestell zurückbleibenden Kupferscheiben („Kienstöcke") werden weiter auf Kupfer verarbeitet.

Fig. 20.



Erkl. 1808. Obenstehende Figur zeigt im Durchschnitt die Konstruktion der sog. Treibherde. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus einem Gebläseflammenofen mit vertieftem, rundem aus Kalkmergel oder anderem porösen Material gearbeiteten Herde H und einer mittelst Ketten und Krahn abhebbaren Kuppe K. Durch die vermittelst einer beweglichen Thür T verschliessbare Oeffnung O wird der Herd beschickt. Dieser Oeffnung O gegenüber befindet sich die Feuerung. Die Flammen passieren G, streichen über den Herd und gelangen durch O in's Freie resp. in einen Schornstein. Die Seitenwand des Herdes ist bei D D für die Gebläsedüsen zum Einblasen von Luft durchbrochen. Letzteren gegenüber liegt eine andere in der Figur nicht sichtbare Oeffnung (das sog. Glättloch) in der (vorderen) Seitenwand des Herdes. Die Oeffnung, deren Niveau sich durch Erweitern entsprechend dem Zusammenschmelzen der auf dem Herde befindlichen Beschickung tiefer legen lässt, ermöglicht ein Abfliessen der bei der Treibarbeit gebildeten Bleiglätte, welche fortgesetzt durch den Druck der Gebläseluft gegen diese Oeffnung hinbewegt wird.

abgekühlt und als feste Masse aus dem Ofen gehoben wird.[1])

b). Da die unter a) geschilderte Treibarbeit nur für Werkbleisorten mit einem Mindestgehalt von 0,12 % an metallischem Silber eine lohnende ist, das bei der Bleigewinnung in gewaltigen Mengen erhaltene silberhaltige Werkblei aber nur 0,03 bis 0,05 % Silber enthält, so muss die Verarbeitung derartigen Werkbleis auf anderem Wege erfolgen. Die von dem Engländer *Pattinson* (1833) entdeckte und nach ihm als „Pattinsonieren" bezeichnete Methode[2]) beruht darauf, dass beim gleichmässigen Abkühlenlassen grösserer Mengen selbst äusserst silberarmen Werkbleis zunächst reines Blei in oktaederähnlichen Kristallen sich abscheidet, welche vermittelst durchlöcherter Löffel abgeschöpft werden, während eine leichtschmelzbare silberreichere Legierung zurückbleibt. Man wiederholt nun diese Operation solange, bis ein Werkblei mit ungefähr 1 % Silber erhalten wird und gewinnt aus diesem silberreicherem Werkblei das Silber vermittelst des oben genannten als „Abtreiben" bezeichneten Prozesses.

c). Das Entsilbern des Werkbleis mittelst Zink[3]) wird in der Weise ausgeführt, dass man Werkblei in eisernen Kesseln schmilzt, in die geschmolzene Masse ca. 5 % ebenfalls geschmolzenes Zink einträgt und nach sorgfältigem Durchrühren das Gemisch solange stehen lässt, bis sich an der Oberfläche das zu einem Kuchen erstarrte Zink angesammelt hat, welches abgehoben wird. Die so gewonnenen Zinkkuchen sind silberhaltig, da das Zink eine grössere Verwandtschaft zum Silber als das Blei besitzt und mit Blei, falls ein bedeutender Ueberschuss desselben vorhanden ist, sich nicht legiert. Aus dem silberhaltigen Zink wird schliesslich das Zink durch einfache Destillation entfernt.[4])

---

[1]) Siehe Erkl. 1808.
[2]) „ „ 1809.
[3]) „ „ 1810.
[4]) „ „ 1811.

Erkl. 1809. Obgleich das *Pattinson*'sche Verfahren, welches gewissermassen eine Konzentrationsmethode darstellt, ohne grosse Unkosten auszuführen ist, so hat man dasselbe jetzt meist wieder verlassen, weil ein neuer Prozess sich als vorteilhafter erwies, nämlich die von *Karsten* 1842 aufgefundene sog. Zinkentsilberung. Bei letztgenannter Operation erhält man durch Zusammenschmelzen des Werkbleies mit einer bestimmten Menge Zink ein silberhaltiges Zink, aus welchem sich das Zink leicht durch Destillation beseitigen lässt. Hierbei entsteht nicht eine Legierung von Zink und Blei, da ersteres Metall bei Gegenwart grösserer Mengen Blei mit diesem sich nicht zu legieren vermag. Die von *Karsten* entdeckte sog. Zinkentsilberung wurde 1850 von *Parkes* in die Technik eingeführt.

Erkl. 1810. Das vermittelst des *Karsten*'schen Verfahrens nach dem Uebertreiben des Zinks hinterbleibende Silber ist jedoch stets etwas bleihaltig und muss daher der Treibarbeit, dem sog. Abtreiben, noch unterworfen werden.

Erkl. 1811. Eine wesentliche Vervollkommnung des *Karsten*'schen Verfahrens bildete ferner die im Jahre 1866 von *Condurié* angegebene Verbesserung, welche vorwiegend darin beruht, dass die nach obiger Methode erhaltene Zinksilberlegierung zum Glühen erhitzt und darüber Wasserdampf geleitet wird, welcher entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

das Zink in Zinkoxyd verwandelt wird, während Wasserstoff gebildet wird. Durch den Wasserdampfstrom wird ferner das entstandene Zinkoxyd übergerissen und in besondere Kondensationsräume geführt. Bei diesem Prozesse wird gleichzeitig noch das nach dem Abschöpfen der Zinksilberlegierung hinterbleibende zinkhaltige Werkblei („Armblei") durch Erhitzen mit Chlorblei oder einem gleichfalls Chlorblei liefernden Gemische von Bleisulfat und Kochsalz entzinkt, indem das hinzugesetzte resp. entstandene Chlorblei gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Chlorblei}}{PbCl_2} = \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Blei}}{Pb}$$

das Zink in Chlorzink überführt, welches leicht beseitigt werden kann.

Erkl. 1812. Das sog. Feinbrennen oder Raffinieren behufs Gewinnung eines besonders kupferfreien Silbers lässt sich auf verschiedene Weise ausführen. Entweder wird das Rohsilber in graphitnen oder gusseisernen Tiegeln so lange an der Luft im Schmelzen erhalten als auf der Oberfläche noch Verunreinigungen d. i.

Das nach den unter a) bis c) genannten Methoden auf hüttenmännischem Wege gewonnene Silber enthält stets geringe Mengen anderer Metalle, von denen es durch das sog. Feinbrennen[1]) oder Raffinieren befreit wird.

2). Die Abscheidung des Silbers aus den Erzen etc. auf nassem Wege geschieht vorwiegend nach folgendem Verfahren:

a). durch Amalgamationsprozesse,
b) durch sog. Extraktionsprozesse.

a). Das Amalgamationsverfahren, welches früher hauptsächlich in Freiberg allgemein angewandt wurde, besteht darin, dass die schwefelhaltigen Silbererze zunächst mit Kochsalz geröstet wurden, wobei das Silber in Chlorsilber übergeht. Die so erhaltene Masse wurde dann zerkleinert, unter Zusatz von Wasser und Eisenspänen in rotirenden Fässern solange durchgeschüttelt, bis das beim Rösten zuvor entstandene Chlorsilber durch die Einwirkung des metallischen Eisens vollständig zu metallischem Silber reduziert worden war. Darauf wurde der Inhalt der Fässer mit Quecksilber behandelt, welches das gesammte Silber auflöst und schliesslich das gebildete flüssige Silberamalgam einer Destillation in besonderen Oefen, sog. Telleröfen, unterworfen, wobei das Quecksilber überdestillierte, während reines metallisches Silber zurückblieb[2]).

Von diesem sog. deutschen Amalgamationsverfahren ist das in Amerika, hauptsächlich in Mexico und Peru, gebräuchliche sog. amerikanische Amalgamationsverfahren[3]) verschieden, welches durch den dort herrschenden Mangel an Brennholz bedingt ist. In diesen Ländern mischt man die mit Wasser angerührte und äusserst fein zerriebene Erzmasse mit Kochsalz in ausgemauerten Hofräumen und lässt dieselbe durch Maultiere oder Pferde tüchtig durchtreten. Nach einer gewissen Zeit wird gerösteter Kupferkies, welcher also hauptsächlich Kupfersulfat enthält,

---

[1]) Siehe Erkl. 1812.
[2]) „ „ 1813.
[3]) „ „ 1814.

Oxyde unreiner Metalle erscheinen, die durch Abschöpfen beseitigt werden, oder man glüht dasselbe vor dem Gebläse in aus Kreide oder Mergel bestehenden porösen Gefässen, von welchen die aus den dem Silber beigemengten Metallen entstandenen Oxyde aufgesaugt werden.

Indessen ist zu beachten, dass dem Silber behufs Herstellung von Münzen und Geräthen etc. zur Erhöhung seiner Härte stets Kupfer zugesetzt und aus diesem Grunde von den Hütten meist ein Silber geliefert wird, welches geringe Kupfermengen enthält.

Erkl. 1813. Der früher in Europa viel benutzte Amalgamationsprozess d. i. die Silbergewinnung mittelst Quecksilber findet bei sehr silberarmen Silber-, Kupfer- und anderen Erzen Anwendung.

Bei dem Rösten der betreffenden meist Kupfer, Eisen, Arsen, Antimon und Schwefel enthaltenden Silbererze mit Kochsalz entsteht zunächst ein Gemenge von Chlorsilber, Kupferchlorür, Eisenchlorür und Natriumsulfat, während Arsentrioxyd, Antimontrioxyd und Schwefeldioxyd entweichen. Durch die Einwirkung des metallischen Eisens bildet sich dann weiter aus dem Chlorsilber metallisches Silber und aus dem Kupferchlorür metallisches Kupfer. Diese beiden Metalle werden von dem Quecksilber gelöst unter Bildung eines Kupfersilberamalgams, welcher flüssig ist und durch Ablasshähne leicht von dem Fässerinhalt getrennt werden kann. Die so erhaltene durch Auspressen in zwillichenen Säcken von überflüssigem Quecksilber befreite Legierung, welche in fester Form hinterbleibt, wird in übereinander befindlichen Tellern im Quecksilberdestillierapparat erhitzt, wobei unter Verdampfen des Quecksilbers ein kupferhaltiges Silber zurückbleibt (sog. „Tellersilber“).

Erkl. 1814. Bei dem amerikanischen Amalgamationsverfahren, findet, soweit es die Bildung des metallischen Silbers betrifft, folgender Prozess statt: Durch Einwirkung von Kochsalz auf das schwefelsaure Kupfer entstehen Kupferchlorid und Natriumsulfat im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Kupfer}}{CuSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Kupferchlorid}}{CuCl_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4}$$

Das Kupferchlorid erleidet aber weitere Zersetzung, indem es sich mit dem in den Silbererzen enthaltenen Silbersulfid $= Ag_2S$ gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferchlorid}}{2CuCl_2} + \underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag_2S} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Chlorsilber}}{2AgCl} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

hinzugethan und dieses Gemisch von neuem mit Hilfe jener Tiere sorgfältig durchgearbeitet. Wenn nach mehreren Monaten die Umsetzung, welche in zwei Phasen:

1). Bildung von Kupferchlorür,
2). „ „ Chlorsilber

verläuft, beendigt ist, wird die Masse mit metallischem Quecksilber behandelt, welches das zuvor gebildete Chlorsilber unter Bildung von Quecksilberchlorür und Silberamalgam zerlegt. Beim Destillieren des letzteren hinterbleibt schliesslich metallisches Silber.

b). Von den sog. Extraktionsmethoden[1]) behufs Gewinnung des metallischen Silbers kam das sogenannte *Augustin*'sche Verfahren („Kochsalzlaugerei“) als ältestes am frühesten zur Verwendung. Dasselbe beruht darauf, dass die Silbererze zunächst allein, hierauf unter Zusatz von Kochsalz geröstet werden. Das hierbei entstehende Chlorsilber löst man in heisser Kochsalzlösung und scheidet aus der Lösung des Chlorsilberchlornatriumdoppelsalzes das Silber durch Zusatz von fein verteiltem Kupfer, wie solches beim Fällen von Kupfersalzlösungen mittelst Eisen gewonnen wird, aus.

Nach einem zweiten von *Ziervogel* entdeckten Verfahren („Wasserlaugerei“) werden die Silberze ohne Kochsalz geröstet, wobei der in letzteren enthaltene Schwefel mit dem Silber Schwefelsilber bildet, welches weiter zu schwefelsaurem Silber oxidiert wird, das sich der Masse durch einfaches Auslaugen mit Wasser entziehen lässt. Vermittelst fein verteilten Kupfers wird schliesslich aus der Silbersulfatlösung das Silber in metallischem Zustande ausgeschieden.

Von Interesse ist ferner eine von *Patera* und von *Hauer* zuerst angegebene Methode zur Gewinnung des Silbers aus den Erzen, nach welcher die in üblicher Weise mit Kochsalz gerösteten Erze mit Lösungen von unterschweflig-

[1]) Siehe die Erkl. 1815 und 1816.

in Kupferchlorür umwandelt, neben welchem Chlorsilber und Schwefel entstehen. Das Kupferchlorür seinerseits zersetzt aber auch das Silbersulfid unter Bildung von Chlorsilber entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Schwefelsilber}}{Ag_2S} = \underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} + \underset{\text{Schwefelkupfer}}{Cu_2S}$$

Das so entstandene Chlorsilber wird von der Kochsalzlauge gelöst und erleidet darin leicht Zersetzung beim Zusammenbringen mit dem metallischen Quecksilber, indem flüssiges Silberamalgam und Quecksilberchlorür gebildet wird, welchen Prozess man durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Chlorsilber}}{2\,AgCl} + \underset{\text{Quecksilber}}{4\,Hg} = \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Silberamalgam}}{(Ag_2 + Hg_2)}$$

veranschaulichen kann.

Da das Quecksilberchlorür nicht zurückgewonnen wird, so ist das amerikanische Amalgamationsverfahren mit einem Verluste an Quecksilber verknüpft.

Erkl. 1815. An Stelle des Amalgamationsverfahrens benutzt man in neuester Zeit bei der Silbergewinnung aus silberhaltigem Schwarzkupfer u. s. w. den sog. *Augustin*'schen Extraktionsprozess, welcher darauf beruht, dass aus einer Lösung von Chlorsilber in Kochsalzlauge das Silber mittelst fein verteilten Eisens ausgefällt wird. Diese Reaktion entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Lösung von Chlorsilber in Kochsalz}}{2(AgCl + NaCl)} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl}$$

Erkl. 1816. Neben dem *Augustin*'schen Verfahren („Kochsalzlaugerei") wird auch die von *Ziervogel* zuerst angegebene Methode zur Extraktion des Silbers aus den Erzen angewandt. Dieselbe besteht darin, dass b e s t i m m t e (arsen- und antimonfreie) Silbererze o h n e Kochsalzzusatz geglüht werden, wobei ein Röstgut erhalten wird, welches hauptsächlich schwefelsaures Silber, wenig Kupfersulfat, Kupferoxyd und Eisenoxyd enthält. Aus der beim Auslaugen mit Wasser („Wasserlaugerei") erhaltenen Lösung von Silber- und Kupfersulfat wird schliesslich mittelst fein verteiltem Kupfer das Silber niedergeschlagen. Als Nebenprodukt wird hierbei in grosser Menge schwefelsaures Kupfer gewonnen. Arsen- und antimonhaltige Erze können dem *Ziervogel*'schen Verfahren nicht unterworfen werden, da hierbei in Wasser unlösliches Silberarseniat und Silberantimoniat entstehen.

saurem Natrium behandelt werden, welches der Röstmasse das Chlorsilber entzieht. Die so erhaltene Silbernatriumhyposulfitlösung liefert durch weitere Behandlung das metallische Silber.

Frage 332. Welche Eigenschaften besitzt das metallische Silber?

Antwort. Das metallische Silber ist, wenn chemisch rein,[1]) ein rein weisses (das weisseste) Metall, besitzt starken Glanz („Silberglanz") und das spezifische Gewicht 10,5. Es kristallisiert in Würfeln oder Oktaedern, sowohl wenn geschmolzene Massen desselben erstarren als auch beim Abscheiden desselben aus seinen Salzlösungen[2]) z. B. durch metallisches Kupfer. An Härte und Festigkeit ist es dem Golde überlegen, wird jedoch vom Kupfer darin übertroffen und besitzt die charakteristische Eigenschaft, durch Zusatz selbst geringer Mengen Kupfer eine bedeutend grössere Härte und Festigkeit anzunehmen. Hinsichtlich seiner Dehnbarkeit nnd Geschmeidigkeit steht es nur dem Golde nach. Es schmilzt gegen 1000° und lässt sich in der Knallgasflamme verdampfen, wobei es einen grüngefärbten Dampf bildet. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff[3]), ohne sich mit demselben zu verbinden, da es beim Erkalten das aufgenommene Gas wieder vollständig abgiebt. Vom Sauerstroff wird es nicht oxidiert[4]) und selbst bei der Einwirkung von Ozon (aktivem Sauerstoff) überzieht es sich nur mit einer dünnen Schicht von Silbersuperoxyd. Mit den Halogenen verbindet es sich dagegen direkt, ebenfalls mit Schwefel.[5]) Gegen Säuren zeigt dasselbe folgendes Verhalten: Während Salzsäure auch bei höherer Temperatur nur wenig auf metallisches Silber einwirkt und dasselbe selbst von starker Schwefelsäure[6]) erst beim Erhitzen angegriffen, d. i. als Silbersulfat gelöst wird, löst es sich leicht und bereits in der Kälte selbst in verdünnter Salpetersäure.[7]) Von schmelzenden Alkalien und Salpeter wird dasselbe nicht verändert, weshalb es sich besonders als Material solcher Gefässe etc. eignet, in denen Alkalien oder

[1]) Siehe Erkl. 1817.
[2]) „ „ 1818.
[3]) „ „ 1819.
[4]) „ „ 1820.
[5]) „ „ 1821.
[6]) „ „ 1822.
[7]) „ „ 1823.

Erkl. 1817. Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man kupferhaltiges z. B. eine Silbermünze in Salpetersäure, fällt aus der Lösung mit Kochsalz oder Salzsäure das Silber als Chlorsilber, filtriert letzteres ab und reduziert es nach dem Auswaschen mittelst Zink und Salzsäure. Beim Schmelzen des so erhaltenen Silbers, zweckmässig in einer Muffel aus Kreide vor dem Gebläse, erhält man einen Regulus von reinem Silber.

Erkl. 1818. Die Abscheidung von metallischem Silber aus Silbersalzlösungen mittelst metallischem Kupfer findet praktische Anwendung bei dem sog. *Ziervogel*'schen Extraktionsverfahren,[1]) indem hier schwefelsaures Silber mit Hilfe von Kupfer zerlegt wird entsprechend der Gleichung:

$$Ag_2SO_4 + Cu = Ag_2 + CuSO_4$$

Schwefelsaures Silber(oxyd) — Kupfer — Silber — Schwefelsaures Kupfer

Erkl. 1819. Der von schmelzendem Silber absorbierte Sauerstoff entweicht beim Erkalten des ersteren unter Auftreten eines eigentümlichen Geräusches, indem bisweilen gleichzeitig flüssige Silberteilchen umhergeschleudert werden. Man bezeichnet diese Erscheinung seit langer Zeit als „Spratzen".

Erkl. 1820. Das metallische Silber verbrennt erst beim Schmelzen im Sauerstoffgebläse zu Oxyd.

Erkl 1821. Zu dem Schwefel besitzt das Silber grosse Affinität; beide Elemente vereinigen sich nicht nur beim Zusammenschmelzen, sondern selbst bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff (als Gas oder Lösung) verwandelt sich Silber in Schwefelsilber. Letztere Erscheinung ist unter dem Namen „Anlaufen des Silbers" allgemein bekannt. (Siehe Band I, Erkl. 1382).

Erkl. 1822. Beim Erhitzen von metallischem Silber mit konzentrierter Schwefelsäure findet folgende Umsetzung statt:

$$Ag_2 + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Silber — Schwefelsäure — Schwefelsaures Silber — Schwefeldioxyd — Wasser

[1]) Siehe Erkl. 1816.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**

2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**

3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**

4). **Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). **Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**

6). **Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**

7). **Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**

8). **Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

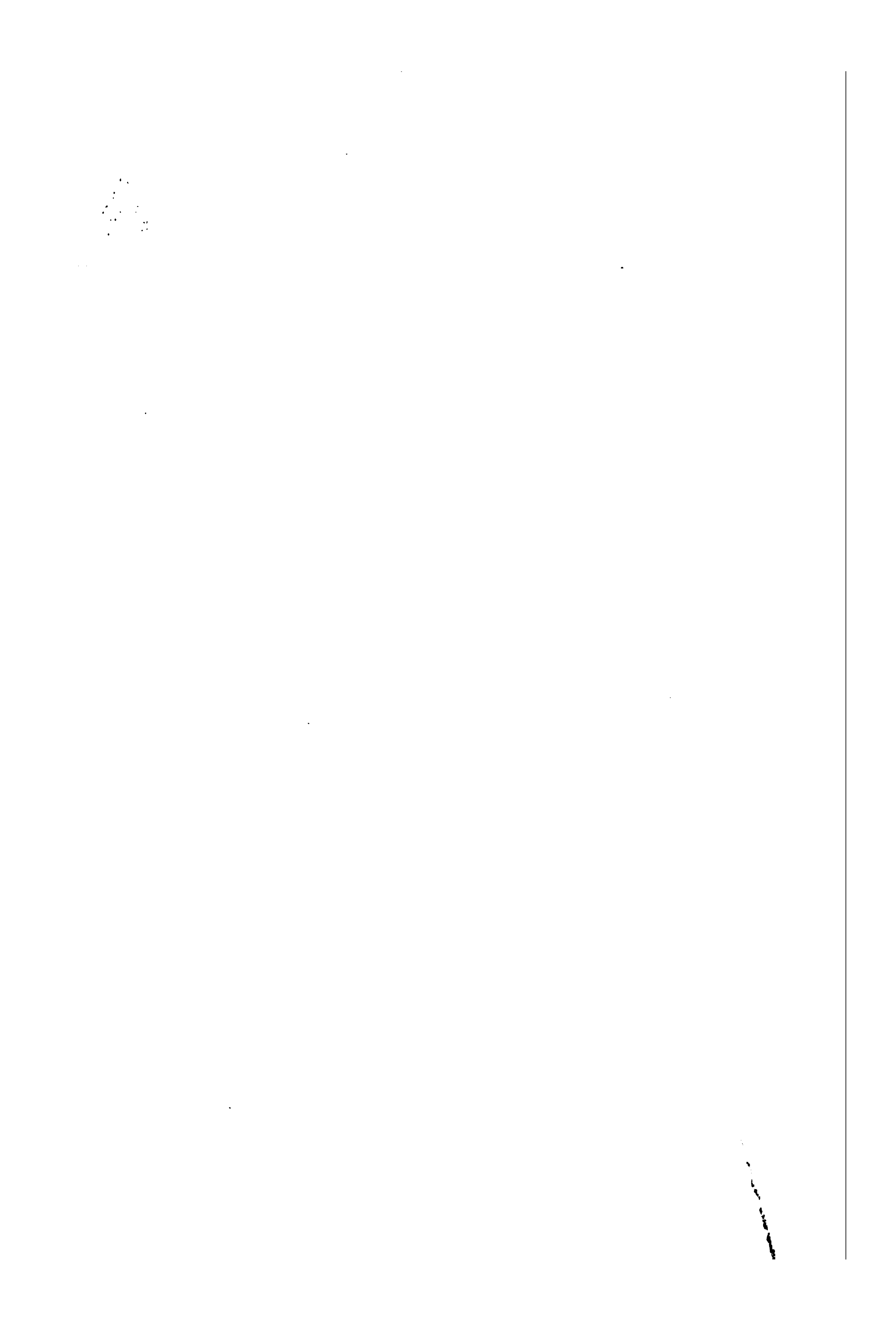
☛ **Das vollständige**

Inhaltsverzeichnis
der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

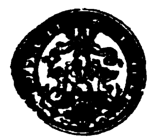
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

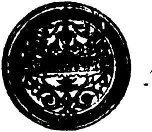
Druck von Carl Hammer in Stuttgart



1137. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1136. — Seite 545—560.

SEP 6





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationeller Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.
Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1136. — Seite 545—560.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen** Preise von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann **auch alle** Teile der **reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen **Lösung** (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt **zunächst** den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben **gezeigt**, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, **zugleich** aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der **mathematischen** Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft **keine** Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen **Arbeiten** eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust**, Liebe und **Verständnis** für den Schulunterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der **Verfasser**, Dr. **Kleyer**, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren **Erledigung** thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Erkl. 1823. Die Lösung des metallischen Silbers in Salpetersäure erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Silber}}{6Ag} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Silber}}{6AgNO_3} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser.}}{4H_2O}$$

Es ist zu beachten, dass metallisches Silber sich in keiner verdünnten Säure unter Wasserstoffentwicklung auflöst.

Erkl. 1824. Wegen der grossen Affinität des Silbers zum Schwefel darf man selbstverständlich die in den Laboratorien gebräuchlichen Silberapparate (Tiegel, Schalen u. s. w.) mit Sulfiden nicht in Berührung bringen.

Erkl. 1825. Das Silber lässt sich mit fast allen Metallen legieren. Wichtigkeit besitzen von diesen Legierungen nur diejenige mit Kupfer, weil aus derselben unsere Silbermünzen bestehen, und die bei der hüttenmännischen Silbergewinnung verwandte Legierung des Silbers mit Blei.

Nitrat bis zum Schmelzen erhitzt werden sollen[1]). Mit verschiedenen Metallen bildet das Silber Legierungen, von denen diejenige mit Blei in der Silbergewinnung eine wichtige Rolle spielt.[2])

[1]) Siehe Erkl. 1824.
[2]) „ „ 1825.

Frage 333. Was ist über die Verwendung des metallischen Silbers zu bemerken?

Antwort. Das metallische Silber dient vorwiegend

a). zur Herstellung oder zum Prägen von Münzen,

b). als Material für allerhand Hausgerätschaften und zur Anfertigung von Schmucksachen,

c). zum Ueberziehen von Metallen („Versilbern").

a). Wie bereits erwähnt, kann reines Silber wegen seiner geringen Härte nicht zum Prägen von Münzen[1]) verwendet werden, vielmehr wird eine kupferhaltige Legierung desselben benutzt, weil diese bedeutend härter ist als reines Silber. Behufs Darstellung der Silbermünzen wird metallisches Silber mit der entsprechenden Menge Kupfer in Graphittiegeln zusammengeschmolzen und die so erhaltene Legierung in besondere Formen gegossen, dann ausgewalzt, bis die den betreffenden Münzen entsprechende Dicke erreicht ist. Aus diesem Silberblech werden mittelst besonderer Durchstossapparate runde Platten von der Grösse der herzustellenden Münzen ausgeschlagen, die einzelnen Platten durch Abfeilen auf das bestimmte Gewicht gebracht und weiter „gerändelt", indem denselben der eingezackte Rand

[1]) Siehe Erkl. 1826.

Erkl. 1826. Um den Gehalt von Münzen etc. an Silber zu bestimmen, bedient man sich der Kupellation, der Titriermethode oder der Strichprobe.

Bei der Kupellation wird die vorher gewogene silberhaltige Probe mit Blei zusammengeschmolzen und auf einer mit Knochen- und Holzasche ausgefütterten Kapelle abgetrieben. Das Gewicht des hinterbleibenden Silberkorns entspricht dem Gehalte an reinem Silber.

Man kann ferner eine Probe von bestimmtem Gewichte in Salpetersäure lösen und die so erhaltene Lösung von salpetersaurem Silber mittelst einer Lösung von bekanntem Gehalt an reinem Chlornatrium fällen. Aus der zum vollständigen Abscheiden erforderlichen Kochsalzmenge berechnet sich einfach das Gewicht an reinem Silber in der untersuchten Probe (Titriermethode).

Drittens wird mit der zu untersuchenden Probe ein Strich auf den aus mattgeschliffenem Kieselschiefer bestehenden Probierstein gezogen und daneben macht man mit sog. Probiernadeln d. h. Silberlegierungen von bekanntem Gehalte vergleichsweise Striche auf dem gleichen Probierstein. Aus der mehr oder weniger weissen bezw. rothen Farbe des betr. Striches lässt sich nach hinreichender Uebung (Strichprobe) der Gehalt der Probe an Silber ziemlich genau schätzen.

Es ist aber zu beachten, dass weder die Kupellation noch die Strichprobe absolut genaue Resultate ergeben können, da das bei ersterer erhaltene Korn stets bleihaltig ist und letztere Methode eine rein subjektive ist. Die Titriermethode, weil allein exakt, giebt dagegen bei sorgfältiger Ausführung richtige Werte.

Erkl. 1827. Der Silbergehalt silberner Gegenstände wird allgemein als Feingehalt, bei den Münzen speziell als Korn bezeichnet. Das Gesamtgewicht der Münze heisst Schrot. Früher wurde der Gehalt an Silber durch das Wort: „lötig" ausgedrückt, wobei man das 16 Lot (älterer Bezeichnung) entsprechende Gewicht als sog. Mark zu Grunde legte und hiernach eine durch Zusammenschmelzen von 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer entstehende Legierung als 12lötig bezeichnete.

Diese ältere Benennung ist fast ganz verdrängt; jetzt entspricht der Feingehalt einer Münze etc. derjenigen Zahl, welche angiebt, wie viel Gewichtsteile an reinem Silber in 1000 Gewichtsteilen der betreffenden Münze enthalten sind. Der Gehalt unserer 5-, 2-, $^1/_2$- und $^1/_5$-Markstücke an reinem Silber d. i. der Feingehalt derselben ist = 900 d. h. in 1000 Gewichtsteilen der genannten Silbermünzen sind 900 Gewichtsteile metallischen Silbers und 100 Gewichtsteile Kupfer enthalten.

Erkl. 1828. Für Silbergeschirr, Schmucksachen etc. wird Silber von wechselndem Feingehalte verwandt, der entweder vom Staate vorgeschrieben oder durch Uebereinkunft unter den Goldschmieden festgestellt wird. In Norddeutschland wird ziemlich allgemein 12 lötiges Silber oder, was dasselbe bedeutet, Silber von einem Feingehalte = 750 verarbeitet.

Erkl. 1829. Schätzweise befinden sich in der Welt ungefähr Silberschmuckwaren und -geräthe, die einen Wert von 5000 Millionen Mark darstellen, während der Gesamtwert aller in Kours befindlichen Silbermünzen die doppelte Höhe erreichen soll.

Alljährlich werden an Silber produziert ungefähr für 200 Millionen Mark, wovon auf Mexico fast die Hälfte kommt, Chile's Anteil an der Gesamtproduktion beträgt $^1/_{10}$, derjenige von Peru, Australien und Deutschland etwa je $^1/_{12}$, der Frankreichs $^1/_{30}$, während Russland und Grossbritannien je $^1/_{50}$, Skandinavien, die vereinigten Staaten und Bolivia je $^1/_{200}$ produzieren.

Um ein Bild von der Silberproduktion in Deutschland zu geben, sei erwähnt, dass 1874 in Deutschland 80 Tonnen gewonnen wurden, wovon auf Westfalen, Rheinprovinz und Hessen-Nassau zusammen $^1/_3$, auf Sachsen und Hannover zusammen $^1/_4$ und der Rest auf Schlesien entfällt.

erteilt wird. Vor der weiteren Verarbeitung werden diese Platten in besonderen Muffeln nochmals geglüht, um das in jenen enthaltene Kupfer oberflächlich zu oxydieren. Hierauf bringt man die Platten noch glühend in mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Beiztonnen, um das auf der Oberfläche gebildete Kupferoxyd zu entfernen und den Platten die reine weisse Farbe des Silbers wieder zu verleihen. Nach dem Abwaschen und Trocknen werden dieselben schliesslich geprägt.[1])

b). Zu Silbergeschirr und Schmuckwaaren wird ebenfalls eine mehr oder weniger kupferreiche Legierung benutzt, welche man durch Giessen, Walzen etc. in die entsprechende Form bringt.[2])

c). Metallisches Silber als solches findet beim Versilberm auf trockenem Wege Anwendung, indem man entweder die zu versilbernden Gegenstände mit einem leichtflüssigen Silberamalgam bestreicht und die so vorbereiteten Gegenstände ausglüht, wobei das Quecksilber aus dem Silberamalgam entweicht, während Silber als festhaftender Ueberzug zurückbleibt, oder, wie es namentlich beim Versilbern von Kupferblech geschieht, indem man auf die zuvor gereinigte Oberfläche (des Kupfers) eine Silbernitratlösung bringt, wodurch sich ein dünner Ueberzug von Silber auf dem Kupfer niederschlägt, dann auf diese Schicht eine dünne Silberplatte presst, beide glüht und schliesslich auswalzt. Letzterer Prozess führt die Bezeichnung „Plattieren", während die erstgenannte Operation „Versilberung im Feuer" oder „Feuerversilberung" genannt wird. Von diesen Versilberungsmethoden sind diejenigen auf kaltem, nassem und galvanischem Wege zu unterscheiden, welche weiter unten beim Chlorsilber bezw. salpetersauren Silber besprochen werden.

[1]) Siehe Erkl. 1827.
[2]) „ die Erkl. 1828 und 1829.

132). Ueber die Verbindungen des Silbers.

Frage 334. Was ist im allgemeinen über die chemischen Verbindungen des Silbers anzuführen?

Antwort. Abgesehen von den Oxyden[1]) bildet das Silber nur solche Verbindungen,

[1]) Siehe Erkl. 1830.

Erkl. 1830. Ausser dem Silberoxyd = Ag_2O sind noch ein sauerstoffärmeres Oxyd, das Silberoxydul = Ag_4O, und ein sauerstoffreicheres Oxyd, das Silbersuperoxyd = Ag_2O_2 bekannt. Diese beiden Oxyde besitzen jedoch keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 1831. Die zwischen den Silberverbindungen und den Kupfer- bezw. Quecksilberoxydulverbindungen bestehende Aehnlichkeit spricht sich besonders in den Chloriden aus. Das Chlorsilber, Kupferchlorür und Quecksilberchlorür sind in Wasser unlöslich. Auf Grund der zwischen den Silber-, Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulverbindungen vorhandenen Verwandtschaft hat man den ersteren wohl auch die den beiden letzteren entsprechenden chemischen Formeln gegeben, indem man in Analogie mit dem Kupferchlorür = Cu_2Cl_2 und dem Quecksilberchlorür = Hg_2Cl_2 die chemische Formel für Chlorsilber = Ag_2Cl_2 schrieb d. h. die gewöhnliche (AgCl) verdoppelte und die gleiche Verdoppelung der Formeln auch für alle analogen ein einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe enthaltenden Silberverbindungen durchführte.

die dem Typus $Ag\,m^I$ bezw. $Ag_2\,m^{II}$ entsprechen, worin unter m^I einwertige Elemente oder Gruppen, unter m^{II} zweiwertige Elemente oder Gruppen verstanden werden. Man bezeichnet diese Silberverbindungen als Silberoxydverbindungen; dieselben sind den Kupferoxydulverbindungen[1]) und Quecksilberoxydulverbindungen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nahe verwandt.

[1]) Siehe Erkl. 1831.

Frage 335. Welche Silberverbindungen sind von besonderer Wichtigkeit, was ist über ihre Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung bemerkenswert?

Erkl. 1832. Das Silberoxydul = Ag_4O entsteht beim Erhitzen gewisser organischer Salze im Wasserstoffstrome bei 100° und wird durch Zusatz von Kalilauge zu dem in Wasser gelösten Rückstande erhalten. Es bildet einen braunen, beim Trocknen schwarzen Niederschlag und zerfällt leicht in Oxyd = Ag_2O und metallisches Silber.

Erkl. 1833. Das Silbersuperoxyd soll in reiner Form durch Einwirkung eines galvanischen Stroms auf Silbernitratlösung entstehen, wobei es sich am positiven Strome in Form schwarzer metallglänzender Blättchen abscheidet, während am negativen Pol Silber zur Ablagerung gelangen soll.

Erkl. 1834. Das Silberhydroxyd = AgOH ist nicht bekannt. Es ist aber zu beachten, dass Silberoxyd in Gegenwart von Wasser genau so reagiert wie beispielsweise Natronlauge. Dieser Umstand und die Eigenschaft des Oxydes, dem Wasser alkalische Reaktion zu erteilen, lassen die Existenz eines Silberhydroxyds = AgOH wenigstens in Lösung nicht ausgeschlossen erscheinen.

Erkl. 1835. Das Silberoxyd ist eine starke Base setzt sich mit den Säuren unter Bildung

Antwort. Besondere Wichtigkeit beanspruchen die folgenden Silberverbindungen:

1). Silberoxyd = Ag_2O
2). Salpetersaures Silber(oxyd) = $AgNO_3$
3). Chlorsilber = AgCl
4). Bromsilber = AgBr
5). Jodsilber = AgJ
6). Schwefelsilber = Ag_2S
7). Schwefelsaures Silberoxyd = Ag_2SO_4

1). Das **Silberoxyd**[1]) = Ag_2O wird am einfachsten auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu einer Lösung von salpetersaurem Silber erhalten, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet[2]):

$$\underset{\text{Salpetersaures Silberoxyd}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd (Natronlauge)}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Silberoxyd}}{Ag_2O} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

[1]) Siehe die Erkl. 1832—1833.
[2]) „ Erkl. 1834.

der betreffenden Salze um. — Für die im Wasser löslichen Silbersalze z. B. Silbernitrat gelten allgemein die nachstehenden Reaktionen. In einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silber = $AgNO_3$ erzeugt:

1). Kupfermetall z. B. Kupferblech eine Abscheidung von weissem bis grauem metallischem Silber entsprechend der Gleichung:

$2\,AgNO_3$	$+$	Cu	$=$	Ag_2	$+$	$Cu(NO_3)_2$
Silbernitrat		Kupfer		Silber		Kupfernitrat

2). Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chloride einen weissen (käsigen) Niederschlag von Chlorsilber entsprechend den Gleichungen:

$AgNO_3$	$+$	HCl	$=$	$AgCl$	$+$	HNO_3
Salpetersaures Silber		Chlorwasserstoffsäure		Chlorsilber		Salpetersäure

$AgNO_3$	$+$	$NaCl$	$=$	$AgCl$	$+$	$NaNO_3$
Salpetersaures Silber		Chlornatrium		Chlorsilber		Salpetersaures Natrium

3). Natron- oder Kalilauge Abscheidung von graubraunem Silberoxyd gemäss der Gleichung:

$2\,AgNO_3$	$+$	$2\,NaOH$	$=$	Ag_2O	$+$
Salpetersaures Silber		Natriumhydroxyd (Natronlauge)		Silberoxyd	

$2\,NaNO_3$	$+$	H_2O
Salpetersaures Natrium		Wasser

Ammoniumhydroxyd erzeugt den gleichen Niederschlag, welcher sich jedoch im überschüssigen Fällungsmittel löst.

4). Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) einen gelben in Salmiakgeist und Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von Silberorthophosphat:

$3\,AgNO_3$	$+$	Na_2HPO_4	$=$	Ag_3PO_4	$+$
Salpetersaures Silber		Dinatriumorthophosphat		Silberorthophosphat	

$2\,NaNO_3$	$+$	HNO_3
Salpetersaures Natrium		Salpetersäure

5). Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber:

$2\,AgNO_3$	$+$	H_2S	$=$	Ag_2S	$+$	$2\,HNO_3$
Salpetersaures Silber		Schwefelwasserstoff		Schwefelsilber		Salpetersäure

Erkl. 1836. 1 Teil Silbernitrat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $^1/_2$ Teil Wasser und in 4 Teilen Alkohol.

Erkl. 1837. Das salpetersaure Silber kommt gewöhnlich nicht in Kristallen in den Handel, sondern in Form von kleinen gegossenen Stäbchen. Letztere werden in der Weise hergestellt, dass man das kristallisierte Salz bei möglichst niedriger Temperatur bis zum ruhigen Fliessen schmilzt und nun die geschmolzene Masse in die sogenannte Lapisform giesst. Aus kupferfreiem Silber dargestelltes Salz liefert, falls

Auch beim langsamen Eintragen von Chlorsilber in kochende Natronlauge entsteht dasselbe gemäss der Gleichung:

$2\,AgCl$	$+$	$2\,NaOH$	$=$	Ag_2O	$+$
Chlorsillber		Natriumhydroxyd (Natronlauge)		Silberoxyd	

$2\,NaCl$	$+$	H_2O
Chlornatrium		Wasser

Dasselbe[1]) scheidet sich als amorpher, dunkelbrauner Niederschlag aus, ist in Wasser, wenn auch nur wenig, löslich, wobei es demselben alkalische Reaktion verleiht, zersetzt sich äusserst leicht schon beim Erhitzen auf 250° in seine Bestandteile und wird von Wasserstoff bereits bei 100° reduziert entsprechend der Gleichung:

Ag_2O	$+$	H_2	$=$	Ag_2	$+$	H_2O
Silberoxyd		Wasserstoff		Silber		Wasser

Von Säuren wird es in die entsprechenden Salze übergeführt, so z. B. von Salpetersäure in (lösliches) salpetersaures Silberoxyd, von Salzsäure in (unlösliches) Chlorsilber gemäss den Gleichungen:

Ag_2O	$+$	$2\,HNO_3$	$=$	$2\,AgNO_3$	$+$	H_2O
Silberoxyd		Salpetersäure		Salpetersaures Silberoxyd		Wasser

Ag_2O	$+$	$2\,HCl$	$=$	$2\,AgCl$	$+$	H_2O
Silberoxyd		Chlorwasserstoffsäure		Chlorsilber		Wasser

In Salmiakgeist löst es sich leicht, besonders wenn es frisch gefällt ist, und beim Verdunstenlassen einer solchen Lösung scheidet sich eine Doppelverbindung desselben mit Ammoniak ($= Ag_2O + 2\,NH_3$) aus, welche schon im feuchten Zustande leicht, nach dem Trocknen aber selbst bei der geringsten Berührung mit grosser Heftigkeit explodiert (sog. *Berthollet*'sches Knallsilber).

2). Das **salpetersaure Silber**(oxyd) oder Silbernitrat[2]) $= AgNO_3$ wird durch Auflösen von metallischem Silber in schwach verdünnter Salpetersäure und durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung

---

[1]) Siehe Erkl. 1835.
[2]) „ „ 1835.

es beim Schmelzen nicht zu hoch erhitzt wurde, rein weisse Stäbchen, während letztere andererseits grün bezw. grau gefärbt sind in Folge beigemengten Kupfersalzes oder metallischen Silbers, welches sich aus dem salpetersauren Salz bei höherer Temperatur leicht bildet. Zu erwähnen ist, dass die so gewonnenen Stäbchen sehr leicht zerbrechlich sind, da geschmolzenes Nitrat kristallinisch erstarrt und in Folge dessen ein leichtes Zerbrechen jener Stäbchen bedingt wird. Man kann diesen Uebelstand zwar durch Beimengen geringer Mengen Chlorsilber zu der geschmolzenen Masse beseitigen, erhält aber auf diese Weise ein chlorhaltiges und für viele Zwecke nicht mehr verwendbares Präparat.

In Form von Stängelchen, welche meist von einer Hülse umgeben werden, bildet das salpetersaure Silber den Höllenstein oder (in lateinischer Uebersetzung) lapis infernalis der Apotheken. Dieser dient in der Medizin als Aetzmittel für gewisse Wunden, da er die Wucherungen im Fleisch zu zerstören vermag.

Erkl. 1838. Zu erwähnen ist, dass man beim Arbeiten mit salpetersaurem Silber sowohl in fester Form als auch in Lösung äusserst vorsichtig sein muss, da dasselbe in Berührung mit der Haut rasch reduziert wird und als äusserst fest haftende schwarze Schicht von abgeschiedenem Silber die Haut bedeckt.

Erkl. 1839. Auf der leichten Reduzierbarkeit des salpetersauren Silbers durch organische Bestandteile oder am Lichte beruht auch dessen Verwendung zur Bereitung sogenannter waschechter oder unauslöschlicher Tinten.

Eine derartige früher viel benutzte Zeichentinte besteht aus zwei Lösungen, einer solchen, die Pyrogallussäure in alkoholisch-wässriger Lösung enthielt und einer zweiten, welche durch Auflösen von Silbernitrat in Wasser unter Zusatz von arabischem Gummi dargestellt war. Mit der ersteren wurde die betreffende Stelle eines Stoffes befeuchtet und auf diese mittelst der Silbernitratlösung geschrieben. Die organische Substanz bewirkt hierbei rasche Zersetzung (Reduktion) des Silbernitrats unter Abscheidung von metallischem Silber, welches in schwarzer fest haftender Farbe die Schriftzüge wiedergibt.

In neuer Zeit verwendet man zum Befeuchten („Grundieren") eine mit arabischem Gummi verdickte Sodalösung und beschreibt nach dem Trocknen die betreffende Stelle mit einer einfachen Auflösung von salpetersaurem Silber. Am Lichte wird letzteres schnell reduziert und gibt deutlich die Schriftzüge wieder, während gleichzeitig die bei der Reduktion entstehenden Stickstoffoxyde durch die auf dem Stoffe fixierte Soda neutralisiert werden und so eine Beschädigung des Stoffes vermieden wird.

Erkl. 1840. Das salpetersaure Silber findet hauptsächlich zum Versilbern von Glas Verwendung. Man benutzt allgemein für diesen

dargestellt. Seine Bildung erfolgt hierbei im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Silber}}{6\,Ag} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Salpetersaures Silberoxyd}}{6\,AgNO_3} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Aus Wasser kristallisiert dasselbe in grossen farblosen wasserfreien rhombischen mit salpetersaurem Kalium (KNO_3) isomorphen Tafeln. In Wasser, auch in Alkohol, ist es leicht löslich.[1]) In völlig reinem Zustande verändert es sich, auch am Lichte, nicht, während bei Anwesenheit geringer Mengen organischer Substanz (Staub) Zersetzung eintritt, indem das Nitrat unter Sauerstoffabgabe die organische Substanz, besonders leicht am Lichte, oxidiert und hierbei zu metallischem Silber reduziert wird, welches seinerseits die Schwarzfärbung des Nitrates bedingt. Es schmilzt unzersetzt bei 218° und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer strahlig-kristallinischen Masse. Bei beginnender Glühhitze wird es in Metall, Sauerstoff und Stickstoffoxyde zerlegt.

Das salpetersaure Silber findet vielfache Anwendung; so dient es unter anderem

1). in der Medizin zum Beizen und Aetzen von Wunden [als sog. Höllenstein][2]),

2). zur Bereitung[3]) waschechter Tinten,[4])

3). als Material zum Versilbern[5]) bestimmter Gegenstände,

4). in den Laboratorien[6]) als Reagens auf Haloidsalze, Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure u. s. w.[7])

3). Das **Chlorsilber** oder Silberchlorid $= AgCl$ entsteht allgemein auf Zusatz von Salzsäure oder der Lösung eines

---

[1]) Siehe Erkl. 1836.
[2]) „ „ 1837.
[3]) „ „ 1838.
[4]) „ „ 1839.
[5]) „ „ 1840.
[6]) „ „ 1841.
[7]) „ „ 1842 u. 1843.

Zweck eine mit Ammoniak bis zum Verschwinden des Niederschlages versetzte Auflösung von Silbernitrat, welcher leicht reduzierende organische Substanzen z. B. Aldehyd, Milchzucker oder Weinsäure etc. beigemengt werden. Das durch Reduktion infolge gleichzeitiger Oxydation der organischen Substanzen gebildete Silber schlägt sich alsdann als gleichmässiger glänzender Metallspiegel nieder. Auf diese Weise lässt sich sowohl Hohlglas als auch Glas in Platten versilbern. Wegen der grossen Schädlichkeit, welche die Spiegelfabrikation bei Verwendung der Amalgame für die Arbeiter bedingt, werden vielfach jetzt derartige Silberspiegel hergestellt, wobei man den Silberbeschlag zum Schutze noch mit einem Lackfirniss überzieht.

Erkl. 1841. In den Laboratorien bildet das Silbernitrat eins der am häufigsten benutzten Reagentien. Seine Lösungen in Wasser dienen nicht nur zum Erkennen und zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren und der in Wasser löslichen Haloidsalze, sondern auch zur Erkennung der Phosphorsäuren: Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure, von denen die zwei letzteren in neutraler Lösung weisse Niederschläge liefern, während die Orthophosphorsäure in neutraler Lösung mit dem genannten Reagens unter Bildung eines gelben Niederschlags reagiert (siehe Erkl. 1835).

Erkl. 1842. Indirekt findet das salpetersaure Silber eine massenhafte Verwendung für photographische Zwecke, doch wirkt es hierbei nicht als solches, sondern es wird zunächst in Haloidsalz verwandelt, wie weiter unten noch ausführlich beschrieben wird. Nach statistischen Berechnungen soll der Consum an Silbernitrat für rein photographische Zwecke jährlich im Durchschnitt 30 000 000 Mark betragen.

Erkl. 1843. Auch das salpetrigsaure Silber $= AgNO_2$ ist bekannt. Man erhält dasselbe zweckmässig beim Vermischen mässig konzentrierter lauwarmer Lösungen von salpetersaurem Silber und Natriumnitrit, wobei es sich durch doppelte Umsetzung entsprechend der folgenden Gleichung bildet:

$$AgNO_3 + NaNO_2 = AgNO_2 + NaNO_3$$

Salpetersaures Silber, Salpetrigsaures Natrium, Salpetrigsaures Silber, Salpetersaures Natrium

Dasselbe bildet ein gelblich-weisses kristallinisches Pulver und findet in der organischen Chemie vielfache Verwendung.

Erkl. 1844. Auf der Zersetzung der Haloidsalze des Silbers durch das Sonnenlicht bezw. alle Lichtsorten, welche violette und ultraviolette Lichtstrahlen enthalten, beruht die Photographie. Bei photographischen Aufnahmen wird an erster Stelle ein „Negativ“

(löslichen) Chlorides zu Silbersalzlösung z. B. beim Eingiessen von Salzsäure in eine Silbernitratlösung entsprechend der Gleichung:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

Silbernitrat, Chlorwasserstoffsäure, Chlorsilber, Salpetersäure

Hierbei scheidet sich dasselbe als weisser käsiger Niederschlag aus. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, in konzentrierter Salzsäure sowie in Kochsalz-, Chlorkalium- und Salmiaklösung ist es etwas löslich und beim Erkalten seiner heissen Lösungen in konzentrierter Salzsäure scheidet es sich in Oktaedern aus. Von Salmiakgeist, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium wird es dagegen leicht gelöst. Der feuchte käsige Niederschlag lässt sich bei Abschluss von Licht zu schweren weissen Klumpen trocknen, am Licht färbt er sich ziemlich rasch zunächst violett, dann schwarz, indem unter Reduktion Chlorür bezw. metallisches Silber gebildet wird. Auf dieser Eigenschaft des Chlorides, unter dem Einfluss des Lichtes, sich zu verändern, beruht seine Anwendung in der Photographie. Bei 260° schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen weichen Masse erstarrt, die sich mit dem Messer schneiden lässt („Hornsilber“). Von Säuren, selbst konzentrierten, wird es nicht verändert, nur von wässriger Jodwasserstoffsäure wird es in Jodsilber verwandelt, neben welchem Chlorwasserstoffsäure entsteht:

$$AgCl + HJ = AgJ + HCl$$

Chlorsilber, Jodwasserstoffsäure, Jodsilber, Chlorwasserstoffsäure

Gegen Alkalien zeigt es folgendes Verhalten: Von heisser Kali- und Natronlauge wird es in Silberoxyd verwandelt, von kohlensauren Alkalien wird es beim Schmelzen zu Metall reduziert, entsprechend der Gleichung:

$$4\,AgCl + 2\,Na_2CO_3 = 2\,Ag_2 + 4\,NaCl + 2\,CO_2 + O_2$$

Chlorsilber, Kohlens. Natrium, Silber, Chlornatrium, Kohlendioxyd, Sauerstoff

hergestellt, indem man eine sorgfältig gereinigte Glasplatte auf der einen Seite gleichmässig mit Collodium überzieht, in welchem Haloidsalze der Alkali- bezw. Erdalkalimetalle enthalten sind. Nach dem Trocknen ist die Platte mit einer dünnen Collodiumschicht bedeckt, welche die betreffenden Haloidsalze enthält; man legt nun erstere in eine Auflösung von Silbernitrat („Silberbad"), wodurch innerhalb des Collodiumhäutchens fein verteiltes Halogensilber zur Abscheidung gelangt, welches durch die Einwirkung des Alkali- bezw. Erdalkalihaloidsalzes auf das Silbernitrat entstanden ist. Die so präparierte Platte wird darauf in der Dunkelkammer oder nach lateinischer Bezeichnung camera obscura den von einem belichteten Gegenstande ausgehenden Strahlen ausgesetzt („Aufnahme"), wobei entsprechend der stärkeren oder geringeren Intensität der die Platte treffenden Strahlen die Silberhaloide mehr oder weniger verändert werden, so dass ein „Negativ" oder „negatives Bild" des betr. Gegenstandes erhalten wird, auf welchem die hellsten Teile des letzteren am dunkelsten und umgekehrt die dunkelsten am hellsten erscheinen. An den dunkelgefärbten Partien der Platte ist das Halogensilber derartig verändert, dass es beim darauffolgenden Eintauchen in Pyrogallussäurelösung oder Eisenvitriollösung („Entwicklungsbad") vollständig zu fein verteiltem metallischen Silber reduziert wird. Darauf wird die Platte in eine Cyankaliumlösung hineingelegt, um die vom Lichte nicht veränderten Haloidsalze des Silbers aufzulösen („Fixierung"). Das so „fixierte" auch am Licht nicht mehr veränderliche Negativ wird schlieslich „copiert", indem man ersteres in besonderen Rahmen auf lichtempfindliche Papiere legt und der Einwirkung des Tageslichtes einige Zeit aussetzt („exponiert"). Das genannte lichtempfindliche Papier bereitet man sich durch Ueberziehen von Papier auf der einen Seite mit einer dünnen Albuminschicht, der Kochsalz beigemengt ist, und durch Auflegen dieses Albuminpapiers auf eine Silbernitratlösung, um innerhalb der Albuminschicht fein verteiltes Chlorsilber niederzuschlagen. Unter dem negativen Bilde im Copierrahmen dem diffusen Tageslichte ausgesetzt, wird dasselbe unter den hellen Stellen des ersteren stärker zersetzt d. i. intensiver geschwärzt, so dass auf dem Albuminpapier ein positives Bild entsteht, welches hell und dunkel in der gleichen Verteilung enthält, wie der betreffende photographisch aufgenommene Gegenstand. Man entfernt schliesslich aus dem so gewonnenen positiven Bilde das nicht veränderte Chlorsilber durch Behandlung mit einer Natriumthiosulfatlösung und befestigt das fertige Positiv auf Carton etc. durch Aufkleben.

Das sind im Kurzen die bei der Photographie in Frage kommenden chemischen Prozesse; auf die Einzelheiten, besonders auf die Momentphotographie, Chromophotographie d. i. Photographie in den natürlichen Farben u. s. w. kann hier nicht eingegangen, vielmehr muss

In trockenem Zustande absorbiert es reichlich Ammoniakgas, mit dem es sich zu der Verbindung: $2 AgCl + 3 NH_3$ vereinigt.

Das Chlorsilber findet unter anderem Verwendung

1). In der Photographie neben Jod- und Bromsilber,

2). zur Herstellung von reinem Silber,

3) bei der sog. kalten und warmen Versilberung.

4). Das **Bromsilber** oder Silberbromid $= AgBr$, welches in seinem allgemeinem Verhalten dem Chlorsilber gleicht, wird auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure oder der wässrigen Lösung eines (löslichen) Bromids zu Silbernitratlösung am einfachsten gewonnen, wobei es sich im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure}}{HBr} = \underset{\text{Bromsilber}}{AgBr} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

$$\underset{\text{Salpetersaures Silber}}{AgNO_3} + \underset{\text{Bromnatrium}}{NaBr} = \underset{\text{Bromsilber}}{AgBr} + \underset{\text{Salpetersaures Natrium}}{NaNO_3}$$

bildet. Dasselbe scheidet sich in schwach gelblichen käsigen Flocken aus und lässt sich durch Auflösen in Brom wasserstoffsäure und Erkaltenlassen einer so erhaltenen Lösung in oktaedrischen Kristallen gewinnen. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht es völlig dem Chlorsilber, nur ist es in Salmiakgeist bedeutend schwieriger löslich als dieses und vermag kein Ammoniakgas zu absorbieren. Wichtig ist ferner, dass es beim Erhitzen in einer Chloratmosphäre sein Brom verliert und in Chlorsilber übergeht, welche Eigenschaft benutzt wird, um Bromwasserstoffsäure bezw. Bromide neben Chlorwasserstoffsäure bezw. Chloriden gewichtsanalytisch zu bestimmen. Das Bromsilber findet in der Photographie[1]) Verwendung.

[1]) Siehe Erkl. 1844.

auf die in grosser Zahl existierenden Spezialwerke über Photographie hingewiesen werden.

Erkl. 1845 Behufs Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber übergiesst man letzteres mit verdünnter Salzsäure und legt Stangen von reinem Zink hinein. Entsprechend der Gleichung:

$$2\,AgCl + Zn = Ag_2 + ZnCl_2$$

Chlorsilber — Zink — Silber — Chlorzink

wird das Chlorsilber hierbei zu Silber reduziert, welches sich in fein verteilter Form abscheidet, während das gleichzeitig entstehende Chlorzink gelöst bleibt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei circa 150° bildet es das in der organischen Chemie häufig benutzte sog. molekulare Silber.

Erkl. 1846. Hinsichtlich der Verwendung des Chlorsilbers bei der sog. Versilberung sei erwähnt, dass, wenn man z. B. Metallflächen nach sorgfältiger Reinigung mit einem Gemenge aus frisch gefälltem Chlorsilber (1 Teil), Pottasche (3 Teile) und Schlämmkreide (1 Teil) feucht einreibt, einen glänzenden Ueberzug von metallischem Silber auf den genannten Metallflächen (z. B. metallenen Thermometerskalen etc.) erhält.

Erkl. 1847. Bei der sog. nassen Versilberung werden die betreffenden Metalle zunächst mit schwacher Salpetersäure gebeizt und hierauf mit einer Lösung von 1 Teil Chlorsilber in 16 Teilen Kochsalz unter Zusatz der gleichen Menge Weinstein ca. 1/2 Stunde lang erwärmt. Auch hierbei scheidet sich metallisches Silber — entstanden durch Reduktion aus dem Chlorsilber — als glänzender Ueberzug auf der betr. Metallfläche ab.

Erkl. 1848. Durch Eintauchen polierter silberner Gegenstände in Schwefelsilberlösung nehmen erstere eine dunkle Färbung in Folge von oberflächlich entstehendem Schwefelsilber an. Derartig präpariertes Silber bildet das sog. oxidierte Silber. Man stellt letzteres auch durch Behandeln von silbernen Gegenständen mit einer aus gleichen Teilen Kupfervitriol und Salmiak durch Auflösen in Essig bereiteten Lösung her.

Erkl. 1849. Ueber die phosphorsauren Silbersalze sei folgendes erwähnt:

1). Neutrales orthophosphorsaures Silber $= Ag_3PO_4$ entsteht beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und dem als

5). Das **Jodsilber** oder Silberjodid $= AgJ$, welches man am zweckmässigsten durch Vermischen mässig konzentrierter Lösungen von Silbernitrat und Jodkalium entsprechend der Gleichung:

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$$

Salpetersaures Silber — Jodkalium — Jodsilber — Salpetersaures Kalium

erhält, scheidet sich als hellgelber käsiger Niederschlag aus, der am Lichte langsam dunklere Färbung annimmt. Aus heissen Lösungen in wässriger Jodwasserstoffsäure kristallisiert es beim Erkalten in hexagonalen Kristallen.

Es ist in seinem chemischen Verhalten dem Chlorsilber äusserst ähnlich, nur ist seine Löslichkeit in Salmiakgeist noch geringer als die des Bromsilbers. Beim Ueberleiten von Chlor bei höherer Temperatur verwandelt es sich in Chlorsilber, während Jod entweicht. Ammoniak vermag es zu absorbieren und in konzentrierten siedenden Lösungen von Alkali- und Erdalkalijodiden ist es leicht löslich, auch in Silbernitratlösung löst es sich — in beiden Fällen unter Bildung von Doppelsalzen.

Wie das Brom- und Chlorsilber findet es in der Photographie[1]) Verwendung.

6). Das **Schwefelsilber** oder Silbersulfid $= Ag_2S$, welches in der Natur vorkommt, wird künstlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Silbersalzlösungen z. B. eine solche von Silbernitrat oder beim Vermischen der letzteren mit Schwefelwasserstoffwasser erhalten, wobei es sich gemäss der folgenden Gleichung bildet:

$$2\,AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\,HNO_3$$

Salpetersaures Silber(oxyd) — Schwefelwasserstoff — Silbersulfid — Salpetersäure

Es[2]) scheidet sich als amorpher schwarzer Niederschlag aus, der in Wasser und Salmiakgeist unlöslich ist,

---

[1]) Siehe die Erkl. 1844, 1845, 1846 u. 1847.
[2]) „ Erkl. 1848.

Reagens benutzten Dinatriumphosphat = Na_2HPO_4. Dasselbe besitzt gelbe Farbe.

2). **Pyrophosphorsaures Silber** = $Ag_4P_2O_7$ wird durch Doppelzersetzung zwischen wässrigen Lösungen von Silbernitrat und Natriumpyrophosphat als weisser Niederschlag erhalten, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

$$4AgNO_3 + Na_4P_2O_7 = Ag_4P_2O_7 + 4NaNO_3$$

Silbernitrat, Pyrophosphorsaures Natrium, Pyrophosphorsaures Silber, Salpetersaures Natrium

3). **Metaphosphorsaures Silber** bildet sich beim Fällen einer Lösung von metaphosphorsaurem Alkali mit einer solchen von salpetersaurem Silber, besitzt weisse Farbe und soll nach *Rose* die Zusammensetzung: $Ag_6P_4O_{13}$ haben. Eine derartige Verbindung kann man sich durch Austritt von 1 Mol. Phosphorpentoxyd aus zuvor gebildetem hexametaphosphorsaurem Silber ($Ag_6P_6O_{18}$) entstanden denken:

$$Ag_6P_6O_{18} - P_2O_5 = Ag_6P_4O_{13}$$

Hexametaphosphorsaures Silber, Phosphorpentoxyd, Tetraphosphorsaures Silber

Erkl. 1850. Die Silbersalze der Arsen-, Antimon- und Borsäuren haben keinerlei praktische Bedeutung.

selbst von Salpetersäure nur schwierig aufgelöst wird und beim vorsichtigen Glühen an der Luft in Silbersulfat = Ag_2SO_4 übergeht:

$$Ag_2S + 2O_2 = Ag_2SO_4$$

Schwefelsilber, Sauerstoff (aus Luft), Schwefelsaures Silber(oxyd)

7). Das **schwefelsaure Silber**(oxyd) oder **Silbersulfat** = Ag_2SO_4, welches durch Oxidation von Schwefelsilber, wie unter 6) angegeben, entsteht, wird ferner durch Behandeln von metallischem Silber mit konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsprechend der Gleichung:

$$Ag_2 + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Silber, Schwefelsäure, Schwefelsaures Silber(oxyd), Schwefeldioxyd, Wasser

erhalten und scheidet sich auch direkt auf Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfatlösung zu einer konzentrierten Silbernitratlösung aus, wobei es im Sinne der folgenden Gleichungen durch doppelte Umsetzung sich bildet:

$$2AgNO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2HNO_3$$

Salpetersaures Silber(oxyd), Schwefelsäure, Schwefelsaures Silberoxyd, Salpetersäure

$$2AgNO_3 + Na_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2NaNO_3$$

Salpetersaures Silber(oxyd), Schwefelsaures Natrium, Schwefelsaures Silber(oxyd), Salpetersaures Natrium

Aus heissen konzentrierten besonders salpetersäurehaltigen Lösungen kristallisiert es wasserfrei in kleinen glänzenden rombischen Prismen, die mit Natriumsulfat isomorph sind. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, von Salmiakgeist wird es leicht aufgenommen und aus solchen Lösungen scheiden sich beim Eindampfen wasserfreie tetragonale farblose Kristalle von der Zusammensetzung: $Ag_2SO_4 + 4NH_3$ aus. In trockenem Zustande absorbiert

es Ammoniakgas, wobei es 2 Molekule des letzeren aufnimmt.

Das schwefelsauere Silber spielt eine wichtige Rolle bei der Trennung des Silbers vom Golde durch die sogenannte Affinierung.[1])

[1]) Siehe die Erkl. 1849 und 1850.

III. Ueber das Gold.

Symbol = Au. Atomgewicht = 196. Dreiwertig.

Frage 336. Was ist über das natürliche Vorkommen des Goldes zu bemerken?

Antwort. Das **Gold**[1]) kommt natürlich meist in gediegenem Zustande vor und zwar stets mit Silber legiert, dessen Gehalt 6—16 % beträgt. Es findet sich teils auf ursprünglicher Lagerstätte[2]) in stets quarzhaltigem Gestein entweder als aus Würfeln oder Oktaedern bestehende kristallinische Masse oder drahtförmig, in Platten etc., teils auf sekundärer Lagerstätte als Staub oder in Körnern, Blättchen u. s. w. im Sande der Flüsse, dem von Flüssen angeschwemmten trocknen Lande, welches aus den vom Wasser zertrümmerten und weggeschwemmten Gebirgsmassen besteht, zum Teil in der Nähe der Gebirge, zum Teil in grösserer Entfernung von den letzteren zur Ablagerung gelangt. Vererzt kommt das Gold nur selten vor, meist in Verbindung mit Tellur und Silber, wie im Schrifterz[3]) oder Sylvanit. Schliesslich bildet es einen nie fehlenden Bestandteil der meisten Silber-, Blei- und Kupfererze und ist auch im Meerwasser nachgewiesen worden.

Das Gold kommt mithin sehr verbreitet, aber stets nur in geringen Mengen vor.[4])

[1]) Siehe Erkl. 1851.
[2]) „ „ 1852.
[3]) „ „ 1853.
[4]) „ „ 1854.

Erkl. 1851. Das Gold ist, wie das Silber, schon in vorgeschichtlicher Zeit bekannt gewesen. Von den alten Aegyptern wurde hauptsächlich in Nubien, dessen Name mit der ägyptischen Bezeichnung: nub = Gold zusammenhängt, dieses Metall gewonnen und bei den alten Phöniziern bildete dasselbe eins der wichtigsten Handelsprodukte.

Erkl. 1852. Das in der Natur auf ursprünglicher Lagerstätte befindliche Gold führt die Bezeichnung: Berggold, während das von secundärer Lagerstätte Seifen- oder Waschgold genannt wird.

Erkl. 1853. Das Schrifterz besitzt die Zusammensetzung: $AuAgTe_2$. Der Nagyagit oder das Blättertellur enthält hauptsächlich Gold, Blei und Kupfer. Ersteres kristallisiert in kleinen schriftartig angeordneten monoklinen Nadeln, letzterer bildet rhombische Kristalltafeln.

Erkl. 1854. Am meisten Gold wird zur Zeit produziert in Australien, Kalifornien, Mexico, Brasilien, Chile, Peru, Westafrika, im Kaplande, in Sibirien und am Ural; von geringer Bedeutung sind jetzt Ungarn und Siebenbürgen.

Frage 337. Auf welche Weise wird das Gold gewonnen?

Antwort. Die Goldgewinnung ist verschieden nach dem jeweiligen

Erkl. 1855. Um die Erze nass aufzubereiten, werden dieselben zunächst auf besonderen Pochwerken zerkleinert und hierauf zermahlen. Nur aus dem sehr fein zermahlenen Material lässt sich das Gold mit Quecksilber vollständig extrahieren.

Erkl. 1856. Sind der goldhaltigen Bergart gleichzeitig Golderze, also hauptsächlich Schwefel- oder analoge Verbindungen des Goldes beigemengt, so findet vor der Extraktion eine sog. Röstung statt und zwar deshalb, weil durch diesen Prozess die Schwefel-, Tellur- und ähnliche Verbindungen unter Abscheidung von freiem Gold zerlegt werden, welches sich weiter mittelst Quecksilbers leicht extrahieren lässt.

Eerkl. 1857. Auch durch anhaltende Behandlung der Golderze enthaltenden Bergart mit einem Gemenge von Kochsalz, Kupferchlorid bei Gegenwart von Eisen und Wasser werden erstere zerlegt, indem sie Halogenverbindungen des Goldes liefern, welche weiter von dem metallischen Eisen zu Gold reduziert werden.

Erkl. 1858. Die bei der bergmännischen Verarbeitung der Goldseifen gebräuchlichen Wiegen sind rohgearbeitete kastenförmige Apparate, welche hauptsächlich aus einem mit doppeltem Boden versehenen geneigten Troge bestehen. Der obere Boden ist siebförmig, während der untere eine Reihe horizontaler Scheidewände trägt, wodurch der untere Raum in verschiedene nebeneinanderliegende Abteilungen geteilt wird. Diese Wiegen sind auf einer gebogenen Unterlage mittelst eines für Handbetrieb eingerichteten Hebels bewegbar. Nachdem dieselben in schaukelnde Bewegung versetzt sind, wird die Bergseife zusammen mit Wasser auf den Siebboden gebracht; hierbei findet eine Trennung der gröberen und feineren Teile statt. Letztere fallen durch die Sieblöcher in die kleinen Abteilungen, in denen sich das Gold absetzt, während die leichteren Sandteilchen in Folge der schaukelnden Bewegung und unter dem Einflusse des Wassers fortgeführt werden. Die gröberen Sandmassen, welche auf dem Siebboden hinterbleiben, werden durch die Hin- und Herbewegung auf dem geneigten Boden gleichfalls fortbewegt und verlassen auf einer besonderen Führung den Apparat. Diese mühsame und grosse Ausdauer erfordernde Arbeit wird in Australien und Kalifornien fast ausschliesslich von Chinesen ausgführt. Die in den kastenförmigen Abteilungen über dem unteren Boden sich ansammelnden Goldteilchen werden zweckmässig mit Quecksilber weiter behandelt und aus dem so erhaltenen Amalgam wird schliesslich durch Destillation das metallische Gold gewonnen.

Vorkommen dieses Metalls und geschieht teils durch rein mechanische, teils durch chemische Prozesse.

Auf mechanischem Wege gewinnt[1] man das Gold aus

1). den Goldgängen oder -lagern,

2). den Goldseifen.

Vermittelst chemischer Prozesse d. i. durch Extraktion wird das Gold gewonnen

3). aus gewissen Erzen.

1). Behufs Gewinnung des Goldes aus den Gängen und Lagern,[2] auf welchen dieses edle Metall hauptsächlich in freiem Zustande (als „Freigold"), seltener an andere (schwefelhaltige) Erze gebunden vorkommt, werden die quarzhaltigen Gesteinsmassen „nass aufbereitet" d. h. durch Zerkleinern in einen solchen Zustand gebracht, dass das Gold mittelst Quecksilber leicht zu extrahieren ist. Sind goldhaltige Erze in grösserer Menge vorhanden, so werden die erzhaltigen Gesteinsmassen vor der Amalgamation einer oxidierenden Röstung[3] oder geeigneten Reduktionsprozessen unterworfen, bei welchen das Gold in metallischen (amalgamationsfähigen) Zustand übergeführt wird.

2). Die Abscheidung des Goldes aus den sog. Bergseifen findet entweder auf „bergmännischem" oder „hydraulischem" Wege statt.

Bei der bergmännischen Verarbeitung der Seifen werden die durch Graben (sog. Tagebau) gewonnenen goldhaltigen Massen einem Schlämm- oder Waschprozesse, meist und vorteilhafter in Verbindung mit einem Amalgamationsprozesse unterworfen. Am einfachsten, aber weil mit grossen Verlusten verknüpft, am wenigsten rentabel, ist der Waschprozess, welcher in Australien und Californien noch jetzt im Gebrauch ist. Man verwendet hierzu besondere Apparate[4] (Wiegen, Wasch- und Schlämmherde), um den spezifisch leichteren Sand von

---

[1]) Siehe Erkl. 1855.
[2]) „ „ 1856.
[3]) „ „ 1857.
[4]) „ „ 1858.

Erkl. 1859. Die Rinnen, welche die mittelst Wasser losgelöste goldhaltige Bergmasse passiert, sind ein wenig geneigt und besitzen auf dem Boden Vertiefungen, welche mit Quecksilber gefüllt sind, welches sich mit dem schweren, zu Boden sinkenden „Freigold" zu Amalgam vereinigt, welches in dem überschüssigen Quecksilber gelöst bleibt. Ein Hauptererfordernis für eine rentable derartige Goldwäsche sind Wassermassen, die unter starkem Druck zur Verwendung gelangen können. Ferner darf das Bergmaterial nicht allzu fest sein, da sonst das selbst stark gespannte Wasser eine Lostrennung nicht ermöglicht. In diesem Falle muss zunächst eine Sprengung der Bergmassen d. h. eine genügende Auflockerung derselben stattfinden.

Weit komplizierter ist der Prozess, wenn die Bergseifen nicht oberhalb eines ansteigenden Terrains, sondern z. B. in dem tiefsten Teile eines Thales liegen. In solchen Fällen sind unterirdische nach der Lagerstätte der Seifen hin langsam ansteigende Tunnels nötig, die in den eigentlichen Seifengebirgen zu Tage treten und also von einem tieferen Thale ausgehen. Man leitet nun Wasser über die Seifen. Dasselbe passiert hierauf die erwähnten Tunnels, auf deren Boden sich mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen befinden in gleicher Weise wie es oben für die oberirdischen Rinnen angegeben worden ist.

Erkl. 1860. Aus Goldchloridlösungen scheidet sich nach dem Vermischen mit Ferrosulfatlösung metallisches Gold ab, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat)}}{6FeSO_4} = \underset{\text{Gold}}{2Au} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd}}{2Fe_2(SO_4)_3}$$

erfolgt.

Erkl. 1861. Das nach dem *Plattner*'schen Prozesse, dem sog. Chlorationsverfahren, gewonnene Gold ist nicht silberhaltig.

Erkl. 1862. Ueber die Abscheidung von metallischem Gold beim Rösten seiner Erze vgl. Erkl. 1856.

Erkl. 1863. Das bei dem *Hauch*'schen Prozesse auftretende Chlor entsteht auf folgende Weise: Die genannten goldhaltigen Tellurerze enthalten stets Manganverbindungen. Letztere verwandeln sich beim Rösten in die höheren Sauerstoffverbindungen des Mangans, hauptsächlich Mangandioxyd, die ihrerseits in Berührung mit Salzsäure letztere unter Freiwerden von Chlor zerlegen.

den schwereren und daher zu Boden sinkenden Goldteilchen durch Fortspülen zu beseitigen.

Weit lohnender ist die sog. hydraulische Goldwäscherei, bei welcher die goldhaltige Bergmasse mittelst unter starkem Drucke stehenden Wassers von ihrer Lagerstätte losgetrennt und das abfliessende neben dem Freigold auch Sand etc. enthaltende Wasser in Rinnen[1]) abgeführt in welchen das Gold mittelst Quecksilber „aufgefangen" wird.

3). Die Goldextraktion aus den Erzen liefert die beste Ausbeute, ist aber ziemlich kostspielig, so dass sie nur für solche Erzmassen (Abfälle wie Arsenkiesabbrände etc.), deren Gewinnung an und für sich keine Unkosten verursachte, vorteilhaft zur Anwendung gelangt. Am ältesten ist der sogenannte *Plattner*'sche Chlorationsprozess, bei welchem die Erze mit Kochsalz geröstet und dann mit Chlorgas behandelt werden, um das Gold in wasserlösliches Goldchlorid[2]) überzuführen. Aus der Lösung des letzteren wird dann das Gold in metallischem Zustande durch Reduktion mittelst Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol etc. abgeschieden.[3])

Wesentlich verbessert wurde der letztgenannte Prozess durch *Hauch* besonders für die Verarbeitung gewisser goldhaltiger Tellurerze. Nach diesem Verfahren wird die Erzmasse geröstet[4]), wobei die grösste Menge des Goldes in metallischen Zustand übergeht, so dass sich die Hälfte des Goldes durch Extraktion mit Quecksilber („Amalgamation") gewinnen lässt[5]). Das Röstgut wird weiter mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei reichliche Chlorentwicklung stattfindet, in Folge welcher sämtliche Metalle (Silber ausgenommen) gelöst werden. Man fügt Wasser nach, scheidet aus der Lösung mittelst Schwefelsäure zunächst Blei und Calcium als schwer lösliche Sulfate ab, giesst von dem Nieder-

---

[1]) Siehe Erkl. 1859.
[2]) „ „ 1860.
[3]) „ „ 1861.
[4]) „ „ 1862.
[5]) „ „ 1863.

Erkl. 1864. Der bei der Abscheidung des Goldes mittelst Schwefelsäure, der sog. Affinierung, stattfindende chemische Prozess lässt sich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Sog. Rohgold}}{AuAg_2Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} = \underset{\text{Gold}}{Au} + \underset{\text{Schwefelsaures Silber}}{Ag_2SO_4} +$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Kupfer}}{CuSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2}$$

ausdrücken.

Die Abscheidung des Silbers aus der Silbersulfat enthaltenden Lösung verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsaures Silber}}{Ag_2SO_4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Schwefelsaures Kupfer}}{CuSO_4}$$

Man erhält hierbei in grosser Menge Kupfervitriol, der aus den Lösungen als immerhin wertvolles Nebenprodukt gewonnen wird.

Erkl. 1865. Vor der Affinierung behufs Gewinnung des Goldes („Scheidung") war die sog. Scheidung in die Quart oder die Quartation in Gebrauch. Dieser Name rührt von der früheren Annahme her, dass auf diesem Wege (mittelst Salpetersäure) Gold von Silber sich nur dann trennen lasse, wenn die Menge des letzteren dreimal so gross wie diejenige des ersteren, wenn also in dem Rohgold 1/4 Gold enthalten sei. Später fand *Pettenkofer*, dass mittelst konzentrierter Salpetersäure auch solches Rohgold verarbeitet werden kann, in welchem die Gewichtsmenge des Silbers das Doppelte von der des Goldes beträgt. Beim Behandeln eines solchen aus Gold und Silber bestehenden Gemisches wird von der letzteren das Silber als salpetersaures Silber(oxyd) = $AgNO_3$ aufgelöst.

Erkl. 1866. Ausser den genannten zwei Methoden behufs Scheidung des Goldes vom Silber sind noch andere angegeben, die indessen von untergeordneter Bedeutung sind. Dahin gehören die Goldscheidung durch Schwefelantimon, mittelst Schwefel und Bleiglätte etc.

schlage ab, fällt Gold mittelst Eisenvitriol, filtriert ersteres ab und schlägt schliesslich aus dem Filtrate das Tellur mittelst Zink nieder.

Das nach den obigen Methoden gewonnene Gold ist nicht rein, sondern enthält Beimengungen anderer Metalle, hauptsächlich Silber. Um aus dem Rohgold reines Gold zu isolieren, sind zahlreiche Verfahren in Vorschlag gebracht und auch zur Ausführung gelangt. Von diesen besitzt die grösste Wichtigkeit wegen seiner grossen Einfachheit und Wohlfeilheit das neue Scheidungsverfahren mittelst Schwefelsäure[1]), die sog. Affinage, welche bei kupfersilberhaltigen Rohgold z. B. folgendermassen ausgeführt wird: Das zu scheidende Metall („Scheidegut"), dem man nach *Pettenkofer*[2]) zweckmässig eine solche Zusammensetzung gibt, dass in demselben nur 20—25 °/₀ Gold enthalten sind, wird in Gusseisen-, Platin- oder Porzellangefässen mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, wobei Silber und Kupfer in Sulfate verwandelt werden. Wenn die Reaktion beendigt, lässt man verdünnte Schwefelsäure zufliessen, erhitzt nochmals zum Sieden, um die entstandenen Sulfate zu lösen. Beim Erkalten sammelt sich das vorher suspendierte Gold am Boden der betr. Gefässe; man giesst die Sulfatlösung ab (durch Hebervorrichtungen), lässt dieselbe nochmals absitzen, wobei wieder kleinere Mengen Gold gewonnen werden und verarbeitet zuletzt die Sulfatlösung behufs Abscheidung des Silbers, welche durch Eintauchen von Kupferplatten bewerkstelligt wird.[3])

[1]) Siehe Erkl. 1864.
[2]) „ „ 1865.
[3]) „ „ 1866.

Frage 337. Was ist über die Eigenschaften und über die Verwendung des metallischen Goldes bemerkenswert?

Erkl. 1867. Um chemisch reines Gold zu erhalten, löst man Gold in Königswasser, filtriert vom Chlorsilber, welches sich aus dem

Antwort. Das reine Gold[1]) besitzt gelbe („goldgelbe"), in pulverisiertem Zustande braune Farbe. Sein spezifisches

[1]) Siehe die Erkl. 1867 und 1868.

silberhaltigen Material bildet, ab und scheidet aus der Lösung das Gold mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul aus. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$Au_2Cl_6 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$$

Goldchlorid, Schwefelsaures Eisenoxydul, Gold, Schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid

Erkl. 1868. Ueber das in der Natur vorkommende Gold vgl. Erkl. 1852, 1853 u. 1854.

Erkl. 1869. Charakteristisch ist die Eigenschaft des Blattgoldes im durchfallenden Lichte eine grüne Farbe zu zeigen. Auch schmelzendes Gold besitzt eine grüne (meergrüne) Farbe. Wird zum Schmelzen erhitztes Gold langsam erkalten gelassen, so strahlt es bei Rotglut stets ein grünliches Licht aus, wenn es andere Metalle enthält. Diese Eigenschaft des Goldes wird als „Blick des Goldes“ bezeichnet.

Erkl. 1870. Ueber die Löslichkeit des Goldes in Königswasser vgl. Bd I Antw. auf Frage 229. Auch von anderen Flüssigkeiten, welche Chlor enthalten, wird es aufgelöst, so z. B. von einer beim Behandeln von Kaliumdichromat mit Salzsäure entstehenden Lösung, da diese, wie in Antw. auf Frage 328 Bd. I angegeben, gleichfalls Chlor entwickelt.

Erkl. 1871. Hinsichtlich der Legierungen des Goldes sei erwähnt, dass ersteres sich zwar mit fast allen Metallen legieren lässt, dass aber gewisse Metalle, wie Blei und Wismuth, selbst in geringen Mengen, die Dehnbarkeit des Goldes bedeutend vermindern, während andere die gleiche Veränderung jedoch in schwächerem Masse hervorrufen. Andererseits lassen sich Silber und Kupfer mit dem Gold legieren, ohne dass die Dehnbarkeit des letzteren merklich verringert wird, während sich die Stärke des legierten Metalls gleichzeitig bedeutend erhöht. Von allen Metallen besitzt das Gold die grösste Verbindungsfähigkeit mit dem Quecksilber.

Erkl. 1872. Aus dem metallischen Gold wird z. B. das Goldchlorid = Au_2Cl_6 und aus diesem das Goldjodid = Au_2J_6 gewonnen.

Erkl. 1873. Der Gehalt der Goldlegierungen wurde füher nach Karat und Grän angegeben, wobei man 1 Mark = ½ Pfund als Gewicht zu Grunde legte und dieses in 24 Karat, jeden Karat in 12 Grän einteilte. Hiernach verstand man unter 16-karätigem Gold solches, welches neben 16 Teilen Gold 8 Teile Kupfer bezw. Silber enthielt. Die Kupferlegierung wurde rote Karatierung, die Silberlegierung weisse Karatierung und die Kupfersilberlegierung gemischte Karatierung genannt.

Gewicht beträgt 19,22. Es kristallisiert in Oktaedern und Würfeln. Seine Härte ist noch geringer als die des Silbers. Von allen Metallen besitzt dasselbe die grösste Dehnbarkeit, so dass es sich zu äusserst feinem Draht ausziehen und zu dünnen Blättchen[1]) ausschlagen bezw. auswalzen lässt. Es schmilzt bei 1037°, mithin bei etwas niedrigerer Temperatur als Kupfer, und zieht sich beim Erstarren stark zusammen, wesshalb es zur Herstellung von Gusswaaren nicht verwendbar ist. Bei höheren Temperaturen zwischen 2500 bis 3000° verdampft es, namentlich wenn Spuren anderer Metalle zugegen sind, ziemlich stark. Aehnlich dem Silber vermag es bei Rotglut gewisse Gase aufzunehmen und bei höherer Temperatur absorbiert zu behalten. An der Luft, selbst beim stärksten Erhitzen erleidet es keine Oxydation, weshalb es in vorzüglichster Weise (beim Vergolden) als Ueberzug für solche Gegenstände benutzt wird, die vor Oxydation möglichst zu schützen sind. Von Salz-, Schwefel- und Salpetersäure wird es nicht verändert, löst sich aber leicht in solchen Flüssigkeiten, welche freies Chlor enthalten resp. entwickeln, wie Königswasser[2]) u. s. w. Auch trocknes Chlor, ebenso Brom, weniger dagegen Jod, wirken auf dasselbe ein. Von Alkalien, selbst schmelzenden, und von Nitraten wird es nicht verändert. In reinem Zustande ist es auch gegen Schwefelwasserstoff und Sulfide beständig. Es ist in hohem Grade befähigt sich mit anderen Metallen zu legieren.[3])

Das metallische Gold findet vorzugsweise Verwendung:

1). zur Herstellung der Goldverbindungen,[4])

2). in legierter Form zur Darstellung der Goldmünzen, von Schmucksachen etc.

3). Zum Vergolden.

1). Das **metallische Gold** dient selbstverständlich zur Darstellung der Gold-

[1]) Siehe Erkl. 1869.
[2]) „ „ 1870.
[3]) „ „ 1871.
[4]) „ „ 1872.

Jetzt wird gewöhnlich der Gehalt von Goldlegierungen in der Weise angegeben, dass man ausdrückt, wieviel Teile reines Gold in 1000 Teilen einer Legierung enthalten sind.

Erkl. 1873 a. Zum Plombieren von Zähnen wird reines Gold verwendet.

Erkl. 1874. Um den Goldgehalt der Legierungen, den „Feingehalt" derselben zu bestimmen, bedient man sich entweder des Probiersteins und der Probiernadeln oder der sogenannten Kupellation.

Die Ermittelung des Feingehaltes mit Hilfe des Probiersteins und der Probiernadeln wird fast ausschliesslich von den Goldarbeitern vorgenommen und in analoger Weise ausgeführt, wie es beim Silber beschrieben ist. Nur behandelt man hier den Strich mit Königswasser von bestimmtem Gehalt an Salpeter- und Salzsäure. Es ist aber zu beachten, dass diese Methode nur ungefähr richtige Werte und niemals auch nur annähernd den Goldgehalt ergeben kann, wenn, was sehr oft geschieht, die Goldgegenstände oberflächlich vergoldet sind oder, was gleichfalls oft geschieht, durch gewisse Manipulationen das Kupfer bezw. Silber aus der Oberfläche entfernt und so das Gold darin angereichert worden ist. Aus diesem Grunde bedient man sich vorteilhafter der sog. Kupellation, welche im Prinzip dem „Abtreiben" des Silbers entspricht. Es ist für ein gutes Gelingen der Kupellation erforderlich, dass man ungefähr den Feingehalt der Legierung kennt, da die Menge des hinzuzusetzenden Bleies sich nach der Menge des Kupfers richtet. Ferner muss auch die Menge des in der Legierung enthaltenen Silbers im Verhältnisse zum Golde eine bestimmte sein, da Salpetersäure einer Goldlegierung nur dann alles Silber entzieht, wenn letzteres mindestens das zweifache vom Gewichte des Goldes beträgt.

Nachdem durch eine Vorprüfung der Gehalt der betr. Legierung an Silber und Kupfer annähernd bestimmt und die erforderlichen Mengen Blei bezw. Silber der Probe hinzugesetzt sind, wird dieselbe in einer aus porösem Material gearbeiteten Kapelle im Schmelzen erhalten. Hierbei oxydieren sich das Kupfer und das Blei; aus letzterem entsteht Bleioxyd und von dem geschmolzenen Bleioxyd werden die entstandenen Oxyde des Kupfers gelöst, gleichzeitig wird aber dieses flüssige Kupferbleioxydgemisch von dem porösen Material der Kapelle aufgesaugt. Man erhitzt nun so lange, bis die entstandenen Oxyde verschwunden sind. Es hinterbleibt hierbei ein nur Gold und Silber enthaltendes Korn. Dieses wird heiss zu einem dünnen Blech ausgewalzt und mit chlorfreier Salpetersäure wiederholt ausgekocht, um das (in Salpetersäure lösliche) Silber zu beseitigen. Das Gewicht des so erhaltenen reinen Goldkorns im Vergleich zu dem Gewichte der ursprünglich angewandten Probe ergiebt durch einfache Rechnung den gesuchten Feingehalt.

präparate etc., da es ja als solches ausschliesslich gewonnen wird.

2). Am wichtigsten sind die **Legierungen**[1]) des Goldes. Da das Gold an Härte nur wenig das Blei übertrifft, so ist seine Verwendung in reiner Form ausgeschlossen[2]). Vielmehr wird es stets mit Kupfer oder Silber legiert, weil es dadurch erst eine hinreichende Härte und Haltbarkeit erlangt. Die Legierungen des Goldes mit Kupfer sind rötlich-gelb bis rot, diejenigen mit Silber sind im allgemeinen grünlich gelb bis messinggelb. Die nach dem Gesetze vom 4. Dezember 1871 ausgeprägten deutschen Reichsgoldmünzen enthalten[3]) auf 900 Teile Gold 100 Teile Kupfer. Der Gehalt des von den Goldarbeitern verarbeiteten Goldes ist entweder durch gesetzliche Bestimmungen geregelt oder durch Herkommen bedingt.

Von sonstigen Legierungen des Goldes sind die mit Blei wegen ihrer hohen Härte und Sprödigkeit, die mit Zinn wegen ihrer Kristallisationsfähigkeit, vor allem aber die mit Quecksilber (Goldamalgame) bemerkenswert. Gold wird von Quecksilber besonders beim Erhitzen leicht gelöst und nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers erhält man ein festes Goldamalgam in kristallisierter Form und von bestimmter Zusammensetzung. Die Goldamalgame finden Verwendung bei der sog. Feuervergoldung.

3). Behufs **Vergoldung** bestimmter Gegenstände etc. verwendet man metallisches Gold bei der sog. Feuervergoldung, bei der sog. Plattierung und bei der Vergoldung mittelst Blattgold.

Im Feuer[4]) werden besonders bronzene, messingene und silberne Gegenstände vergoldet und zwar in analoger Weise, wie es bei der Feuerversilberung beschrieben ist, indem man auf die zu vergoldende Fläche nach voraufgegangener Behandlung mit Quecksilbernitratlösung[5]) Goldamalgam aufträgt und nun

[1]) Siehe Erkl. 1873.
[2]) „ „ 1873 a.
[3]) „ „ 1874.
[4]) „ „ 1875.
[5]) „ „ 1876.

Erkl. 1875. Bei der Feuervergoldung verwendet man zweckmässig ein aus 2 Teilen Gold und 1 Teil Quecksilber bestehendes Amalgam.

Erkl. 1876. Um beim Vergolden das Arbeiten mit giftigen Quecksilbersalzlösungen und das zeitraubende Auftragen des Amalgams zu vermeiden, werden nach *Masselotte* die zu vergoldenden Gegenstände mit der Kathode einer galvanischen Batterie verbunden und in eine Lösung von basischem Quecksilbersalz gebracht. Beim Schliessen des Stromes bedecken sich die Gegenstände mit einer gleichmässigen Quecksilberschicht, hierauf werden sie in ein Goldbad gelegt und galvanisch vergoldet und zum Schluss nochmals mit einer Schicht Quecksilber bedeckt unter Verwendung des erstgenannten Bades. Beim Glühen hinterbleibt dann eine sehr widerstandsfähige und schöne Goldschicht.

Erkl. 1877. Um Stahl und Eisen zu vergolden, müssen dieselben zuvor mit einer Kupferschicht überzogen werden.

Erkl. 1878. Die sog. galvanische Vergoldung beruht im Prinzip darauf, dass die betreffenden zu vergoldenden Gegenstände mit der Kathode einer galvanischen Batterie verbunden und in Lösungen von Kaliumgoldcyanür = $AuK(CN)_2$ oder anderen Goldsalzlösungen der Einwirkung des galvanischen Stroms unterworfen werden.

Erkl. 1879. Nach den Angaben des Münzdirektors der Vereinigten Staaten *C. Burchard* betrug die Goldproduktion der gesammten Erde im Jahre 1884 rund 141480 kg, wovon auf die Vereinigten Staaten allein 45000 kg, auf Australien 40000 kg, auf Russland 36000 kg entfallen, während Deutschland in demselben Jahre nur ca. 460 kg produzierte.

bis zum vollständigen Verdampfen des Quecksilbers erhitzt, wobei das Gold als dünner fest haftender Ueberzug hinterbleibt, dem man schliesslich durch Polieren ein glänzendes Aussehen oder durch Behandeln mit einem heissen aus Salpeter, Alaun und Kochsalz bestehenden Gemenge ein mattes Aussehen verleiht, wobei im letzteren Falle das frei werdende Chlor ein Anätzen des Goldes bewirkt.

Bei der Vergoldung von Messing, Aluminiumbronze etc. durch Plattierung wird das betreffende Blech mit Goldblech belegt und hierauf ausgewalzt. Derartiges goldplattiertes Blech findet hauptsächlich zur Herstellung von Schmuckwaren aus Talmigold Verwendung.

Mittelst Blattgold werden Holz, Stein und Eisen[1]) vorzugsweise vergoldet, indem man die betreffenden Gegenstände zunächst mit einem Gemenge aus Firniss und Bleiweiss dünn überstreicht, dann mit Blattgold deckt.[2])

[1]) Siehe die Erkl. 1877.
[2]) " " " 1878 und 1879.

133). Ueber die Verbindungen des Goldes.

Frage 338. Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Goldes zu bemerken?

Erkl. 1880. Hinsichtlich seiner Eigenschaft, mit einwertigen Elementen oder Gruppen Verbindungen von der Formel = $Au\,m^I$ zu bilden (sog. Auroverbindungen) gleicht das Gold dem Silber, Kupfer und Quecksilber, während es sich in charakteristischer Weise von den letztgenannten Metallen durch seine Fähigkeit unterscheidet, Verbindungen von Typus = $Au_2m^I_6$ zu bilden (sog. Auriverbindungen), in welchen es dreiwertig auftritt. In seinen Oxydverbindungen steht es demnach zum Thallium in Beziehung, welches gleichfalls Verbindungen von den beiden Typen: Tlm^I_1 und $Tl_2m^I_6$ zu bilden vermag.

Antwort. Das Gold bildet[1]) zwei Reihen von Verbindungen:

1). **Goldoxydul- oder Auroverbindungen**, welche den allgemeinen Formeln $Au\,m^I$ bezw. $Au_2m^{II}_1$ entsprechen, in welcher m^I ein einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe, m^{II} ein zweiwertiges Element oder eine zweiwertige Gruppe bedeutet.

2). **Goldoxyd- oder Auriverbindungen** von den allgemeinen Formeln: $Au\,m^I_3$ bezw. $Au_2m^{II}_3$, worin mit m^I und mit m^{II} ein- bezw. zweiwertige Elemente oder Gruppen bezeichnet sind.

[1]) Siehe Erkl. 1880.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, **ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

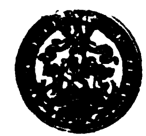


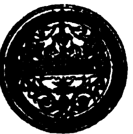
1158. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 1137. — Seite 561—576.

DEC 22 1892





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technoogie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1137. — Seite 561—576.

Inhalt:

Ueber die Verbindungen des Goldes. — Ueber das Platin. — Ueber die Verbindungen des Platins. — Ueber das Palladium. — Ueber die Verbindungen des Palladiums. — Ueber das Iridium. — Ueber die Verbindungen des Iridiums.

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint **monatlich in 3—4 Heften** zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc.** und zwar in **vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc.,** so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile der reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen** aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren Auffinden** der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten.** Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen** aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, **Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16,** entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Frage 339. Was ist über die wichtigeren Goldverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

Erkl. 1881. Das Auroaurioxyd = Au_2O_2, welches, wie der Name andeutet, aus einem Gemenge von Goldoxyd und Goldoxydul besteht:

$$Au_2O + Au_2O_3 = 2Au_2O_2$$

besitzt nur theoretisches Interesse.

Erkl. 1882. Von dem Goldoxydul sich ableitende einfache Sauerstoffsalze sind nicht bekannt; die in der Literatur beschriebenen Doppelsalze sind nicht eingehend untersucht.

Erkl. 1883. Das Goldchlorür verhält sich gegen Alkali analog wie das Chlorsilber.

Erkl. 1884. Die beim Auflösen von Goldoxydul in Salzsäure stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldoxydul}}{6Au_2O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{16HCl} = \underset{\text{Goldchlorwasserstoffsäure}}{2H_2Au_2Cl_8} + \underset{\text{Gold}}{8Au} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

Es bildet sich unter Abscheidung von metallischem Gold sog. Goldchlorwasserstoffsäure = $H_2Au_2Cl_8$, die als Verbindung von 1 Mol. Goldchlorid (Au_2Cl_6) mit 2 Mol. Chlorwasserstoff zu betrachten ist:

$$Au_2Cl_6 + 2HCl = H_2Au_2Cl_8$$

Erkl. 1885. Auch beim Erhitzen von Goldchlorid = Au_2Cl_6 auf 180° entsteht Goldchlorür = AuCl, dessen Bildung hierbei im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} = \underset{\text{Goldchlorür}}{2AuCl} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl_2}$$

erfolgt. In analoger Weise entsteht das dem Chlorür ähnliche Bromür = AuBr beim Erhitzen des Goldbromids. Das Goldjodür = AuJ ist durch doppelte Umsetzung zwischen einer Goldchlorürlösung und einer solchen von Jodkalium erhalten; dasselbe ist äusserst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Erwähnt sei, dass auch ein Goldchlorürchlorid = Au_2Cl_4 existiert, welches dem Goldoxyduloxyd = Au_2O_2 entspricht, aber keinerlei Bedeutung besitzt.

Erkl. 1886. Das dem Goldoxyd = Au_2O_3 entsprechende Goldhydroxyd = $Au_2(OH)_6$ entsteht, wenn eine heisse Lösung von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd gefällt und der ausgeschiedene braune Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird.

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden Verbindungen des Goldes:

1). Goldoxydul oder Aurooxyd = Au_2O
2). Goldchlorür oder Aurochlorid = AuCl
3). Goldoxyd oder Aurioxyd[1]) = Au_2O_3
4). Salze der sog. Goldsäure = $Au_2O_4m_2{}^I$
5). Goldchlorid oder Aurichlorid = Au_2Cl_6
6). Goldbromid oder Auribromid = Au_2Br_6
7). Goldjodid oder Aurijodid = Au_2J_6
8). Goldsulfid oder Aurisulfid = Au_2S_3

1). Das **Goldoxydul**[2]) oder Aurooxyd = Au_2O bildet sich bei der Zersetzung von Goldchlorür mit Kalilauge entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorür}}{2AuCl} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Goldoxydul}}{Au_2O} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dasselbe bildet ein violettschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches von Salzsäure[3]) unter Abscheidung von metallischem Gold in Goldchlorid übergeführt wird und beim Erhitzen, schon bei 250°, in seine Bestandteile zerfällt.

2). **Goldchlorür** oder Aurochlorid = AuCl bildet sich beim Erhitzen von Aurichlorid (Au_2Cl_6) auf 180° und stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar[4]). Beim Erhitzen zerfällt es in seine Bestandteile: Gold und Chlor. Mit Wasser zersetzt es sich schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen in lösliches Goldchlorid[5]) unter Abscheidung von Gold entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorür}}{6AuCl} = \underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} + \underset{\text{Gold}}{4Au}$$

3). Das **Goldoxyd** oder Aurioxyd = Au_2O_3 wird erhalten, wenn man Gold-

---

[1]) Siehe Erkl. 1881.
[2]) „ „ 1882.
[3]) „ „ 1883.
[4]) „ „ 1884.
[5]) „ „ 1885.

Diese Umsetzung verläuft in der Weise, dass zunächst entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} + \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{3MgO} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Magnesiumgoldhydrat}}{Au_2O_6Mg_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl}$$

Magnesiumgoldhydrat neben Chlorwasserstoffsäure gebildet wird, welche letztere natürlich auf das Magnesiumoxyd unter Bildung von Chlormagnesium einwirkt. Uebergiesst man den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sich derselbe entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Magnesiumgoldhydrat}}{Au_2O_6Mg_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO_3} = \underset{\text{Goldhydroxyd}}{Au_2(OH)_6} + \underset{\text{Salpetersaures Magnesium}}{3Mg(NO_3)_2}$$

in unlösliches Goldhydrat = $Au_2(OH)_6$, neben welchem (lösliches) Magnesiumnitrat entsteht.

Das Goldhydrat bildet ein gelbrotes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, wird aber von Alkalien unter Bildung der sog. goldsauren Salze gelöst:

$$\underset{\text{Goldhydroxyd}}{Au_2(OH)_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd (Kalilauge)}}{2KOH} = \underset{\text{Goldsaures Kalium}}{Au_2O_4K_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

Erkl. 1887. Wird der nach vorstehendem Beispiele erhaltene braune Niederschlag von Magnesiumgoldhydrat = $Au_2O_6Mg_3$ mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so hinterbleibt Goldoxyd, dessen Bildung der folgenden Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Magnesiumgoldhydrat}}{Au_2O_6Mg_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6HNO_3} = \underset{\text{Goldoxyd}}{Au_2O_3} + \underset{\text{Magnesiumnitrat}}{2Mg(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Erkl. 1888. Die goldsauren Salze leiten sich von der Goldsäure = $Au_2O_4H_2$ oder $Au_2O_2(OH)_2$ ab, welche ihrerseits dem Aluminiumdihydrat = $Al_2O_2(OH)_2$ entspricht.

Erkl. 1889. Beim Auflösen von Gold in Königswasser, welches überschüssige Salzsäure enthält, entsteht gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Gold}}{Au_2} + \underset{\text{Königswasser}}{2(HNO_3 + 3HCl)} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Goldchlorwasserstoffsäure}}{H_2Au_2Cl_8} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{2NO}$$

Goldchlorwasserstoffsäure = $H_2Au_2Cl_8$ oder $Au_2Cl_6 + 2HCl$. Dampft man eine solche Lösung bis zur Syrupkonsistenz ein, so kristallisiert die genannte Verbindung in langen gelben

chloridlösung mit Alkalien, am besten Magnesiumoxyd, erwärmt und den erhaltenen braunen Niederschlag, welcher neben dem überschüssigen Magnesiumoxyd Magnesiumsalze der sog. Goldsäure ($Au_2O_4H_2$) enthält, mit konzentrierter Salpetersäure behandelt.

Das Goldoxyd[1]) hinterbleibt hierbei als braunes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, welches bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt. In Alkalien z. B. Kalilauge löst es sich, wobei entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldoxyd}}{Au_2O_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Goldsaures Kalium}}{Au_2O_4K_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

die betr. Salze der Goldsäure ($Au_2O_4H_2$), die sog. Aurate entstehen.

4). Wie unter 3) erwähnt, entsteht beim Auflösen von Goldoxyd in Kalilauge goldsaures Kalium oder Kaliumaurat, welches in Wasser löslich ist und beim Eindampfen in hellgelben wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung: $Au_2O_4K_2 + 6H_2O$ auskristallisiert. In analoger Weise wird das Natriumaurat = $Au_2O_4Na_2$ erhalten[2]). Aus den in Wasser löslichen Alkaliauraten stellt man ferner durch doppelte Umsetzung mit den löslichen Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen die analogen Erdalkali-, Erdmetall- und Metallaurate dar; so scheidet sich z. B. auf Zusatz von Silbernitratlösung zu einer wässerigen Auflösung des oben genannten goldsauren Kaliums das entsprechende Silberaurat aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

$$\underset{\text{Goldsaures Kalium}}{Au_2O_4K_2} + \underset{\text{Salpetersaures Silber}}{2AgNO_3} = \underset{\text{Silberaurat}}{Au_2O_4Ag_2} + \underset{\text{Salpetersaures Kalium}}{2KNO_3}$$

5). Das **Goldchlorid** oder Aurichlorid = Au_2Cl_6 entsteht unter anderem:

a). beim Erhitzen von Gold, welches

[1]) Siehe Erkl. 1886 u. 1887.
[2]) „ „ 1888.

wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung: $H_2Au_2Cl_8 + 8H_2O$ aus.

Von dieser Säure leiten sich zahlreiche Salze ab, welche man durch Neutralisieren der ersteren mittelst der entsprechenden Basen oder durch Vermischen wässriger Lösungen von Goldchlorid und den betreffenden Haloidsalzen und durch Eindampfen bis zur Kristallisation erhält. Von diesen Doppelsalzen wurde früher das Natriumgoldchlorid von der Formel: $Na_2Au_2Cl_8 + 4H_2O$ in der Medizin unter der Bezeichnung: Aurum muriaticium natronatum crystallisatum oder Sal Figuieri verwandt.

Erkl. 1890. Goldchloridlösungen werden in der organischen Chemie vielfach benutzt zur Darstellung von Goldchloriddoppelsalzen; das Goldchlorid besitzt nämlich die Eigenschaft sich auch mit den salzsauren Salzen verschiedener Basen zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche dem obigen Natriumgoldchlorid analog zusammengesetzt sind.

Erkl. 1891. Das Goldchlorid dient unter anderem zur Darstellung des Goldjodids $= Au_2J_6$, ferner des sog. gefällten Goldes, welches in der Zahntechnik und in der Malerei Verwendung findet. Werden verdünnte Goldchloridlösungen in Ferrosulfatlösungen gegossen, so scheidet sich das durch Reduktion entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul}}{6\,FeSO_4} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6}$$

entstandene Gold („gefällte Gold") in äusserst feiner Zerteilung aus. In gleicher Weise scheidet auch Quecksilberoxydulnitrat aus Goldchloridlösung fein verteiltes Gold aus. Derartig gewonnenes Gold findet, ausser in der Porzellan- und Glasmalerei, auch in der Medizin als Aurum metallicum divisum Anwendung.

Erkl. 1892. Goldchlorid wird hie und da noch in der Medizin innerlich bei gewissen syphilitischen Leiden angewandt.

Erkl. 1893. In der Photographie wird Chlorgold oder die Doppelverbindung: Goldkadmiumchlorid benutzt, um die mehr oder weniger braune Farbe des „positiven" Bildes in eine violette oder rein schwarze zu verwandeln.

Erkl. 1894. Eisen und Stahl lassen sich z. B. in der Weise vergolden, dass man sie zunächst mit Salpetersäure ätzt und dann mit einer ätherischen Lösung von Goldchlorid bepinselt und schliesslich erhitzt.

Zum Vergolden von Glas wird vielfach eine durch Mischen von Goldchloridlösung, Citronensäure und etwas Salmiakgeist frisch bereitete Lösung benutzt. In diesem Falle wird das Goldchlorid durch die organische Substanz

man zweckmässig als Blattgold anwendet, im Chlorstrom gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6}$$

b). beim Behandeln von Goldchlorür mit Wasser, wobei ersteres unter Abscheidung von metallischem Gold entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorür}}{6\,AuCl} = \underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} + \underset{\text{Gold}}{4\,Au}$$

in Goldchlorid übergeht.

Beim Eindampfen scheidet sich dasselbe in grossen, dunkelorangefarbenen, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung: $Au_2Cl_6 + 4H_2O$ aus. Letztere werden wasserfrei schon beim Liegen über Schwefelsäure. In Wasser, auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Wasserfrei zersetzt es sich an der Luft sehr schnell zu einer dunkelroten Flüssigkeit. In neutralen Lösungen zerfällt es, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, ziemlich rasch. Beim Erhitzen auf 180° geht es unter Abscheidung von Gold in Goldchlorür über.

Dem Goldchloride entsprechen verschiedene Doppelsalze, welche man zweckmässig als Salze der beim Auflösen von Gold in Königswasser entstehenden Goldchlorwasserstoffsäure $= H_2Au_2Cl_8$ [1]) betrachtet.

Das Goldchlorid wird unter anderem benutzt:

a). als Reagens [2]),

b). zur Darstellung verschiedener Goldpräparate [3]),

c). in der Medizin [4]),

d). in der Photographie [5]),

e). bei der Vergoldung [6]).

6). Das **Goldbromid** oder Auribromid $= Au_2Br_6$ bildet sich unter anderem beim Uebergiessen von metallischem Gold mit Brom oder beim Behandeln von metallischem Gold mit einem aus Brom-

[1]) Siehe Erkl. 1889.
[2]) „ „ 1890.
[3]) „ „ 1891.
[4]) „ „ 1892.
[5]) „ „ 1893.
[6]) „ „ 1894.

unter Abscheidung von Gold reduziert und letzteres schlägt sich auf den Glaswänden gleichmässig und glänzend nieder.

Erkl. 1895. Während die der Goldchlorwasserstoffsäure ($H_2Au_2Cl_8$) entsprechende Goldjodwasserstoffsäure ($H_2Au_2J_8$) nicht bekannt ist, sind Salze der letzteren wie das Kaliumgoldjodid = $K_2Au_2J_8$ bekannt. Dieselben sind den Goldchloriddoppelsalzen ähnlich.

Erkl. 1896. Von Schwefelverbindungen des Goldes sind das Aurosulfid = Au_2S und das Auroaurisulfid = Au_2S_2 bekannt, während das dem Goldoxyd entsprechende Goldsulfid = Au_2S_3 nach *Krüss* nicht existiert. Das Auroaurisulfid = Au_2S_2 bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine kalte neutrale Goldchloridlösung entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{8AuCl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{9H_2S} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Auroaurisulfid}}{4Au_2S_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{24HCl}$$

Dasselbe bildet einen schwarzen, in Säuren, mit Ausnahme von Königswasser, unlöslichen, in Einfachschwefelalkalien beim Erwärmen löslichen Niederschlag.

Erkl. 1897. Von sonstigen Verbindungen des Goldes und Metalloiden sei noch das Knallgold erwähnt, welches schon den Alchymisten bekannt war, beim Fällen neutraler Goldchloridlösungen mit Salmiakgeist entsteht und die Zusammensetzung: $AuN_2H_3 + 3H_2O$ besitzt. Beim Erhitzen, beim Reiben und durch Stoss explodiert es heftig.

Erkl. 1898. Unter Goldpurpur oder *Cassius*schem Goldpurpur versteht man dasjenige Produkt, welches aus verdünnten Goldchloridlösungen durch Zinnchlorür und Zinnchlorid enthaltende Lösungen abgeschieden wird. Die Zusammensetzung derselben ist nicht sicher bekannt. Dasselbe wird in der Porzellanmalerei vielfach benutzt.

wasserstoffsäure und Salpetersäure bestehenden Gemische.

Beim Eindampfen seiner Lösungen hinterbleibt es als dunkelrot gefärbte nicht zerfliessliche Salzkruste. Dasselbe ist in seinen Lösungen weit zersetzlicher als das Chlorid; in Wasser löst es sich schwer, leichter in Aether mit fast schwarzer Farbe. Dasselbe bildet analoge Doppelsalze wie das Chlorid.

7). Das **Goldjodid** oder Aurijodid = Au_2J_6 scheidet sich beim Vermischen wässeriger Goldchlorid- und Jodkaliumlösungen gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{Au_2Cl_6} + \underset{\text{Jodkalium}}{6KJ} = \underset{\text{Goldjodid}}{Au_2J_6} + \underset{\text{Chorkalium}}{6KCl}$$

aus und zwar als dunkelgrüner Niederschlag, welcher aber äusserst unbeständig ist und schon beim Trocknen unter Abgabe von Jod in Jodür übergeht. Dasselbe gleicht sonst dem Goldbromid und -chlorid auch in seiner Fähigkeit mit Haloidsalzen Doppelsalze[1]) zu bilden.

Dasselbe findet in der Medizin ähnlich wie das Chlorid Verwendung[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1895.
[2]) „ „ 1896, 1897 u. 1898.

IV. Ueber das Platin.

Symbol = Pt. Atomgewicht = 194,5. Vierwertig.

Frage 340. Auf welche Weise wird Platin gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

Erkl. 1899. Der Engländer *Watson* fand 1750 in einem aus dem goldhaltigen Sande des Flusses Pinto in Neugranada stammenden Material ein neues Metall, welches von dem

Antwort. Das Platin[1]), welches zusammen mit den übrigen sog. Platinmetallen (Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium) im Platinerz gediegen vorkommt und gewöhnlich 50—80%

[1]) Siehe Erkl. 1899.

Schweden *Scheffer* näher untersucht und als weisses Gold bezeichnet wurde, während dasselbe in Spanien die Bezeichnung Platina (von Plata = Silber) wegen seiner Farbe erhielt. In dem so genannten Metall entdeckte *Wollaston* (1803) neben dem in grösster Menge vorkommenden Platin noch zwei andere Metalle, die er Palladium und Rhodium nannte. Ausser letzteren fand im gleichen Jahre *Tennant* noch zwei neue nach ihm Iridium und Osmium benannte Metalle, denen 1845 *Claus* als sechstes Metall noch das Ruthenium zugesellte, welche sämtlich in dem anfänglich als rein angenomenen gediegenen Platin des Platinerzes vorkommen.

Wie das Gold kommt das gediegene Platin nur im aufgeschwemmten Lande und im Sande einiger Flüsse vor, teils in runden, teils in eckigen Körnern. Ausser in Amerika (Neu-Granada, Ecuador und Venezuela) findet es sich besonders im russischen Asien am Ostabhange des Urals. Es kommt auch sonst noch (z. B. in Australien), im allgemeinen ziemlich verbreitet, aber doch immer nur in geringen Mengen vor und begleitet meist das Gold im Goldsande. Aus dem platinhaltigen Sande wird das Platin in ähnlicher Weise wie das Gold durch Waschen und Schlämmen gewonnen, wobei man das sog. Platinerz erhält, welches ausser den oben genannten Platinmetallen meist noch Titaneisen, Magneteisen, Zircon, Quarz, bisweilen auch Eisen- und Kupferkies enthält.

Erkl. 1900. Platin löst sich in Königswasser bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Platin}}{3Pt} + \underbrace{4(HNO_3 + 3HCl)}_{\text{Königswasser}} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Wasserstoffplatinchlorid}}{3H_2PtCl_6} + \underset{\text{Wasser}}{8H_2O} + \underset{\text{Stickstoffmonoxyd}}{4NO}$$

Erkl. 1901. Aus dem Wasserstoffplatinchlorid oder der Platinchlorwasserstoffsäure entsteht auf Zusatz von Salmiak das Ammoniumplatinchlorid entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wasserstoffplatinchlorid}}{H_2PtCl_6} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2NH_4Cl} = \underset{\text{Ammoniumplatinchlorid}}{(NH_4)_2PtCl_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl}$$

Erkl. 1902. Beim Glühen des Ammoniumplatinchlorids = $(NH_4)_2PtCl_6$ hinterbleibt das Platin als schwammartige Masse, sog. Platinschwamm, welcher früher ausschliesslich zur Herstellung der Platingegenstände benutzt wurde, indem man denselben in Formen presste, glühte und schliesslich aushämmerte. Später wurde meistens das Platin in besonders konstruierten Knallgasgebläsen[1]) geschmolzen, dann in Formen gegossen und hierauf ausgehämmert. Noch vorteilhafter soll sich das Platin in den sog. elektrischen Schmelzöfen ver-

[1]) S. Bd. I, Antw. auf Fr. 91 u. 92.

des letzeren beträgt, wird ausschliesslich aus dem Platinerz gewonnen.

Die hierzu erforderliche „Trennung der Platinmetalle“ wird im allgemeinen in der folgenden Weise durchgeführt: Man behandelt zunächst genanntes Erz mit verdünntem Königswasser, um zuerst das fast nie fehlende Gold zu beseitigen, welches sich in dem angewandten Lösungsmittel auflöst. Sobald alles Gold extrahiert ist, entzieht man dem Rückstande mittelst konzentriertem Königswasser[1]) Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und einen Teil des Iridiums. Bei wiederholter Behandlung mit konzentriertem Königswasser, zweckmässig bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, gehen die letztgenannten Elemente (mit Ausnahme des Iridiums) vollständig in Lösung, während Osmium und Iridium in legierter Form zurückbleiben. Zu der erhaltenen Lösung, welche das Platin als Wasserstoffplatinchlorid = H_2PtCl_6 enthält, wird Salmiak hinzugesetzt[2]). Hierdurch wird fast ausschliesslich das Platin als Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak = $(NH_4)_2PtCl_6$ ausgefällt. Durch Glühen und Pressen des Niederschlages[3]) wird ein ziemlich reines (iridiumhaltiges) Platin gewonnen, welches als Material zur Herstellung von Platingefässen direkt verwendbar ist.

Das metallische Platin ist von graulicher Farbe und besitzt das spezifische Gewicht von 21,25—21,5. Dasselbe kristallisiert regulär und kommt natürlich (im Platinerz) in würfelförmigen, bisweilen oktaedrischen Kristallen vor. Es ist sehr hämmerbar und lässt sich zu dünnstem Blech und Draht auswalzen bezw. ausziehen. Bei Weissglut erweicht es, ohne eigentlich zu schmelzen, und ist dann schweissbar. An der Luft ist es vollständig unveränderlich[4]), desgleichen im Wasser und in Säuren mit Ausnahme des Königswassers[5]), von welchem es gelöst wird. Von Alkalien, Al-

[1]) Siehe Erkl. 1900.
[2]) „ „ 1901.
[3]) „ „ 1902.
[4]) „ „ 1903.
[5]) „ „ 1904.

arbeiten lassen, so dass jetzt vielfach der von *W. Siemens* konstruierte, mit einer Dynamomaschine in Verbindung stehende Schmelzofen benutzt wird.

Erkl. 1903. Ein Gehalt an Iridium vergrössert noch die Beständigkeit des Platins.

Erkl. 1904. Ueber die Löslichkeit des Platins in Königswasser vgl. Antw. auf Frage 229, Band I.

Erkl. 1905. Platinmohr wird am besten erhalten, wenn man Platinchlorür ($PtCl_2$) in heisser konzentrierter Kalilauge löst und in die so erhaltene Auflösung Alkohol eintropfen lässt. Das aus dem Chlorür entstehende Platinhydroxydul wird, indem der Alkohol zu Kohlendioxyd verbrannt wird, zu äusserst fein verteiltem schwarzem sog. Platinmohr reduziert.

Platinschwamm wird durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid, sog. Platinsalmiak gewonnen.

Erkl. 1906. Bringt man eine glühende Platinspirale in ein aus Luft und Leuchtgas bestehendes Gemenge, wie es z. B. ein nicht geschlossener *Bunsen*'scher Brenner ausströmt, so glüht die Spirale weiter, indem auf ihrer Oberfläche die Verbrennung des Gasgemisches in Folge des kondensierten Sauerstoffs stattfindet.

Auch Wasserstoff, welcher gegen fein verteiltes Platin (Platinschwamm) geleitet wird, entzündet sich, nachdem zuvor der Platinschwamm ins Glühen gekommen ist. Auf diese Fähigkeit des letzteren, Wasserstoff zu entzünden, beruht die sog. *Döbereiner*'sche Zündmaschine (vgl. Bd. I, Antwort auf Frage 89 und Exp. 50).

Erkl. 1907. Weil das Platin sich mit verschiedenen Metallen zu leicht schmelzbaren Legierungen vereinigt, dürfen in Platintiegeln z. B. derartige Substanzen nicht geschmolzen werden.

Erkl. 1908. Beim Glühen über der *Bunsen*schen Flamme oder der Spiritusflamme erleidet das Platin allmählig eine Veränderung, wodurch es brüchig wird.

Erkl. 1909. Ueber die Verarbeitung des Platins vgl. Erkl. 1902.

Erkl. 1910. Ueber die Verwendung von Platingefässen behufs Konzentration der Schwefelsäurre vgl. Erkl. 1495, Bd. I.

Erkl. 1911. Dauerhafte Verplatinierung konnte bis jetzt nur durch Plattierung erreicht werden.

kalisulfiden und -cyaniden wird es erst bei Glühhitze angegriffen. Erst im Knallgasgebläse bei einer Temperatur von ungefähr 1770° schmilzt es, wobei es in Spuren verdampft. Von Chlor Brom und Jod wird es leicht angegriffen. Aehnlich dem Silber absorbiert es beim Schmelzen Sauerstoff, der beim Abkühlen wieder entweicht; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es die Eigenschaft, auf seiner Oberfläche Sauerstoff zu verdichten und zwär am meisten, wenn es sich in fein verteiltem Zustande[1]) befindet (Platinmohr und Platinschwamm). Vermittelst dieses Verhaltens, Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten oder zu kondensieren, lässt sich das metallische Platin besonders in fein verteiltem Zustande zur Einleitung einer Reihe von chemischen Umsetzungen[2]) benutzen. Charakteristisch ist die Eigenschaft desselben, dass es bei Rotglut für Wasserstoffgas durchlässig, während es für andere Gase undurchlässig ist.

Mit Phosphor und Arsen, ferner mit vielen Schwermetallen z. B. Blei vereinigt sich das Platin zu leicht schmelzbaren Legierungen[3]).

Das Platin[4]) dient hauptsächlich zur Herstellung zahlreicher in der chemischen Industrie und den chemischen Laboratorien verwendeter Gefässe etc. wie Abdampfschalen, Tiegel, Blech und Draht, ferner zum Verplatinieren[5]) gewisser Gegenstände,

[1]) Siehe Erkl. 1905.
[2]) „ „ 1906.
[3]) „ „ 1907 u. 1908.
[4]) „ „ 1909 u. 1910.
[5]) „ „ 1911.

134). Ueber die Verbindungen des Platins.

Frage 341. Was ist über die wichtigeren Verbindungen des Platins bemerkenswert?

Erkl. 1912 Ausser dem Platinoxydul = PtO und dem Platinoxyd = PtO_2 existiert noch das Platinoxyduloxyd = Pt_3O_4, welches als Gemenge von $PtO_2 + 2PtO$ betrachtet werden kann. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Natriumplatinchlorid = Na_2PtCl_6 und kohlensaurem Natrium, besitzt aber nur theoretisches Interesse.

Erkl. 1913. Von dem Platinoxydul = PtO leiten sich die Platinoxydulsalze ab, von denen näher nur das Platinchlorür ($PtCl_2$), Platinbromür ($PtBr_2$), Platinjodür (PtJ_2) bezw. deren Doppelsalze näher untersucht sind. Von den Platinoxydulsalzen von Sauerstoffsäuren sind verschiedene schwefligsaure und salpetrigsaure Doppelsalze von komplizierterer Zusammensetzung bekannt. Dieselben besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

Erkl. 1914. Die Umsetzungen, welche die üblichen chemischen Reagentien in den Lösungen der Platinoxydulsalze, z. B. in einer solchen von Platinchlorür hervorrufen, sind gleichfalls nicht eingehender untersucht. Erwähnt sei, dass in Platinchlorürlösungen Salmiakgeist eine grüngefärbte kristallinische Fällung, Jodkalium unter vorübergehender Braunfärbung eine solche von schwarzem Jodplatin und Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefelplatin erzeugt.

Erkl. 1915. Das Platinbromür = $PtBr_2$ hinterbleibt beim Erhitzen des Wasserstoffplatinbromids = H_2PtBr_6 auf ca. 200°, wobei letzteres unter Freiwerden von Brom und Bromwasserstoff entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Wasserstoffplatinbromid}}{H_2PtBr_6} = \underset{\text{Platinbromür}}{PtBr_2} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2HBr} + \underset{\text{Brom}}{Br_2}$$

entsteht. Dasselbe bildet ein blaugrünes in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoffsäure mit braunroter, in Bromkalium mit gelber Farbe lösliches Pulver.

Es ist in seinem Verhalten dem Platinchlorür ähnlich und vermag auch mit den Alkalibromiden Doppelsalze zu bilden, wie z. B. Kaliumplatinbromür = K_2PtBr_4.

Erkl. 1916. Das Platinjodür, welches beim Kochen von Platinchlorür mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium entsteht, bildet ein schwarzes in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter Freiwerden von Jod Zersetzung erleidet.

Antwort. Das Platin bildet, wie das Palladium, vorwiegend zwei Reihen von Verbindungen:

a). Platinoxydul- oder Platoverbindungen von der allgemeinen Formel $= Pt\,m^{I}_{2}$,

b). Platinoxyd- oder Platinverbindungen vom allgemeinen Typus $= Pt\,m^{1}_{4}$.

Von Wichtigkeit sind hauptsächlich die folgenden Verbindungen:

1). Platinoxydul = PtO,
2). Platinchlorür = $PtCl_2$,
3). Platinoxyd = PtO_2,
4). Platinchlorid = $PlCl_4$,
5). Platindisulfid = PtS_2.

1). **Platinoxydul** = PtO wird erhalten, wenn man das bei der Einwirkung von Alkalilaugen auf Platinchlorür gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Platinchlorür}}{PtCl_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Platinhydroxydul}}{Pt(OH)_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl}$$

entstehende Platinhydroxydul = $Pt(OH)_2$ erhitzt, wobei dasselbe unter Verlust von 1 Molekul Wasser in Platinoxydul übergeht:

$$\underset{\text{Platinhydroxydul}}{Pt(OH)_2} = \underset{\text{Platinoxydul}}{PtO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dasselbe[1]) bildet ein violettes Pulver, welches beim Glühen metallisches Platin hinterlässt und mit brennbaren Körpern zusammen erhitzt verpufft. Von leicht oxidierbaren Substanzen wird es zu metallischem Platin, sog. Platinschwarz oder Platinmohr reduziert.

2). Das **Platinchlorür** = $PtCl_2$ erhält man am besten durch Verdampfen einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid (H_2PtCl_6) zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bei ungefähr 230°, bis die Entwicklung von Chlor beendigt ist. Die Bildung desselben erfolgt in der Weise, dass aus 1 Molekul Wasserstoffplatinchlorid 2 Molekule Chlorwasserstoffgas

[1]) Siehe Erkl. 1912 u. 1913.

Erkl. 1917. Wichtiger als die Platinoxydulverbindungen sind die vom Platinoxyd = PtO_2 oder Platinoxydhydrat = $Pt(OH)_4$ sich ableitenden Platinoxydverbindungen, unter denen besonders das Platinchlorid von grösster Bedeutung ist.

Erkl. 1918. Bei der Zersetzung des Platinchlorids mittelst Alkalien z. B. Kalilauge entsteht entsprechend der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4KOH = Pt(OH)_4 + 4KCl$$

Platinchlorid, Kaliumhydroxyd, Platinhydroxyd, Chlorkalium

Platinhydroxyd = $Pt(OH)_4$. Da nun letzteres in überschüssigem Alkali löslich, in Essigsäure aber unlöslich ist, so behandelt man das nach obiger Gleichung erhaltene Reaktionsgemisch mit Essigsäure. Hierbei scheidet sich das im überschüssigen Alkali gelöste Platinhydroxyd aus.

Erkl. 1919. Das Platinhydroxyd = $Pt(OH)_4$ besitzt basischen und sauren Charakter, da es sich einerseits in Säuren, andrerseits in Alkalien auflöst.

Erkl. 1920. Bei der Darstellung des Platinoxyds durch Erhitzen des Platinhydroxyds darf man die Temperatur nicht zu hoch steigern, da andererseits das Platinoxyd sich leicht unter Sauerstoffverlust in metallisches Platin verwandelt.

Erkl. 1921. Von den beim Auflösen des Platinhydroxyds in Säuren entstehenden Salzen sind nur die Haloidsalze wie Platinchlorid = $PtCl_4$, Platinbromid = $PtBr_4$, Platinjodid = PtJ_4 und Platinfluorid = $PtFl_4$ beständig, während die Platinsalze der sauerstoffhaltigen Säuren wie z. B. das Platinsulfat = $Pt(SO_4)_2$ äusserst leicht zersetzlich sind.

Erkl. 1922. Die beim Auflösen von Platinhydroxyd in Alkalien entstehenden Salze, die sog. Platinate, scheinen keine konstante Zusammensetzung zu besitzen, wenigstens ist es bislang nicht gelungen, Verbindungen von der Formel $Pt(Om^I)_4$ bezw $PtO(Om^I)_2$ zu erhalten. Verdampft man eine derartige Lösung zur Trockne und behandelt man den Rückstand mit wenig Wasser, so scheiden sich sog. Polyplatinate als schwachlösliche gelbrote Pulver aus, von denen das Natriumpolyplatinat die Formel = $Na_2Pt_3O_7 + 6H_2O$ besitzt.

und 1 Molekul Chlor austreten entsprechend der Gleichung:

$$H_2PtCl_6 = PtCl_2 + 2HCl + Cl_2$$

Wasserstoffplatinchlorid, Platinchlorür, Chlorwasserstoff, Chlor

Es[1]) wird hierbei als ein grüngraues Pulver erhalten. In Wasser ist es völlig unlöslich, gegen Schwefelsäure und Salpetersäure ist es beständig, von heisser Salzsäure wird es dagegen gelöst. Bei der Behandlung mit Alkalien geht es in Platinhydroxydul über. Mit den Chloriden der Alkalimetalle vereinigt es sich zu einer Reihe leicht löslicher Doppelsalze wie:

Kaliumplatinchlorür = K_2PtCl_4,
Ammoniumplatinchlorür = $(NH_4)_2PtCl_4$

u. s. w., welche sich von der Platinochlorwasserstoffsäure = H_2PtCl_4 ableiten, die ihrerseits in Lösung beim Auflösen des Chlorürs in Salzsäure erhalten wird[2]).

3). **Platinoxyd**[3]) = PtO_2 ist am einfachsten aus dem Platinchlorid = $PtCl_4$ darzustellen, indem man zu einer Lösung des letzteren Natronlauge hinzufügt, mit Essigsäure darauf übersättigt und das als rotbraunen Niederschlag erhaltene Platinhydroxyd = $Pt(OH)_4$ bei nicht zu hoher Temperatur erhitzt[4]). Letzteres verliert dann 2 Molekule Wasser und verwandelt sich entsprechend der Gleichung:

$$Pt(OH)_4 = PtO_2 + 2H_2O$$

Platinhydroxyd, Platinoxyd, Wasser

in Platinoxyd.

Dasselbe bildet, auf diese Weise erhalten, ein schwarzes Pulver, welches in Wasser und Säuren absolut unlöslich ist und bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Sauerstoff in metallisches Platin übergeht.

Das genannte dem Platinoxyd = PtO_2 entsprechende Platinhydroxyd = $PtO_2 + 2H_2O$ oder $Pt(OH)_4$ besitzt die Eigenschaft, sich in Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, unter Bildung von Pla-

[1]) Siehe Erkl. 1914.
[2]) „ „ 1915 u. 1916.
[3]) „ „ 1917, 1918, 1919.
[4]) „ „ 1920.

Erkl. 1923. Wichtig ist, dass auch beim Schmelzen von Alkali in Platingefässen derartige Platinate entstehen; hierauf beruht die Thatsache, dass Platin von schmelzendem Alkali stark angegriffen wird. Baryumhydroxyd und Salpeter wirken ähnlich.

Erkl. 1924. Das in den Laboratorien als Reagens gebrauchte Platinchlorid, welches durch Auflösen von Platin in Königswasser gewonnen wird und daher eigentlich Platinchlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6) darstellt, findet hauptsächlich Verwendung zum Nachweis und zur Trennung der Alkalimetalle. Ueber die Alkalichlorplatinate vergl. Erkl. 250.

Wichtig ist, dass von den Alkalichlorplatinaten nur das Natriumplatinchlorid $= Na_2PtCl_6$ in Wasser leicht löslich ist, während die analogen Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Ammoniumverbindungen durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind.

Von den Chlorplatinaten dient das Ammoniumplatinchlorid zur Darstellung des sog. Platinschwamms, da es beim Erhitzen unter Freiwerden von Chlor und Entweichen von Salmiak in schwammiges metallisches Platin zerlegt wird.

Ausser den Alkalichlorplatinaten sind auch die analogen Doppelsalze verschiedener Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle bekannt.

Erkl. 1925. Beim Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 180° bildet sich das dem Chlorid entsprechende Platinbromid $= PtBr_4$, welches beim Eindampfen als schwarzbraunes, nicht zerfliessliches Pulver zurückbleibt.

Wird Platin in einem aus Bromwasserstoff und Salpetersäure bestehendem Gemische aufgelöst, so bildet sich Wasserstoffplatinbromid $= H_2PtBr_6$, das in seinen Lösungen beim Vermischen mit Alkali-, Erdalkali- und gewissen Metallbromiden die den Chlorplatinaten entsprechenden Bromplatinate wie Kaliumplatinbromid $= K_2PtBr_6$ etc. bildet.

Erkl. 1926. Das Platinjodid $= PtJ_4$, durch Zersetzung einer neutralen Lösung von Platinchlorid mit Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure gewonnen, bildet ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver. Von Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Wasserstoffplatinjodid $= H_2PtJ_6$ gelöst, von welcher sich die sog. Jodplatinate wie Kaliumplatinjodid $= K_2PtJ_6$ ableiten.

Erkl. 1927. Das Platinfluorid $= PtFl_4$ ist nicht eingehend untersucht.

tinoxydsalzen zu lösen [1]), von denen die sauerstoffhaltigen äusserst leicht zersetzlich und daher nicht näher untersucht sind. Das Hydroxyd löst sich aber auch in Alkalien [2]) ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, wobei die sog. Platinate [3]) erhalten werden, welche sich auch beim Schmelzen von Platin mit Alkalien bilden.

4). Das **Platinchlorid** [4]) $= PtCl_4$ wird am besten durch Einwirkung von 2 Molekulen Silbernitrat auf 1 Molekul Platinchlorwasserstoffsäure und Behandeln des nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Silber}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Platinchlorwasserstoffsäure}}{H_2PtCl_6} = \underset{\text{Silberplatinchlorid}}{Ag_2PtCl_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

entstehenden Niederschlages von Silberplatinchlorid mit Wasser erhalten, wobei dasselbe in unlösliches Chlorsilber und lösliches Platinchlorid zerlegt wird. Beim Eindampfen der vom Chlorsilber abfiltrierten Lösung hinterbleibt das Platinchlorid ($PtCl_4$) als rote kristallinische, nicht zerfliessliche, vier Molekule Wasser enthaltende Masse. Beim Auflösen von Platin in Königswasser entsteht obige Platinchlorwasserstoffsäure, welche beim vorsichtigen Eindampfen in braunroten, sehr zerfliesslichen wasserhaltigen prismatischen Kristallen zurückbleibt, die beim Erhitzen Wasser und Salzsäure verlieren, während ein aus Platinchlorid und Platinchlorür bestehendes Gemenge zurückbleibt.

Bei der Behandlung der Platinchlorwasserstoffsäure mit Aetzalkalien oder Alkalisalzen entstehen die Salze der genannten Säure, welche man auch als Doppelsalze von Platinchlorid mit Alkalihaloidsalzen betrachten kann. Zu diesen sog. Chlorplatinaten gehören das

Kaliumplatinchlorid =

$$PtCl_4 + 2\,KCl = K_2PtCl_6,$$

---

[1]) Siehe Erkl. 1918 u. 1921.
[2]) „ „ 1922.
[3]) „ „ 1923.
[4]) „ „ 1918, 1919, 1924.

Erkl. 1928. Wie das Kobalt (vgl. Erkl. 1428) vermögen die Platinverbindungen mit Ammoniak eine grosse Zahl von Stickstoffverbindungen zu bilden. Dieselben werden z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten und entsprechen den Formeln:

$$Pt(NH_3)_2m_2,\quad Pt(NH_3)_2m_4,\quad Pt(NH_3)_4m_2,\quad Pt(NH_3)_4m_4,$$

worin m ein Halogenatom oder ein einwertiges Säureradikal bedeutet. Die Konstitution dieser Verbindungen ist aber noch nicht aufgeklärt.

Rubidiumplatinchlorid $=$
$PtCl_4 + 2RbCl = Rb_2PtCl_6$,
Caesiumplatinchlorid $=$
$PtCl_4 + 2CsCl = Cs_2PtCl_6$ und
Ammoniumplatinchlorid $=$
$PtCl_4 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2PtCl_6$,
welche in Wasser schwer löslich sind, während das analoge Natriumplatinchlorid von der Zusamensetzung:

$$PtCl_4 + 2NaCl = Na_2PtCl_6$$

sich leicht in Wasser löst. Diese sog. Chlorplatinate zerfallen beim Erhitzen in Chlor, Alkalichlorid und metallisches Platin [1]).

[1]) Siehe Erkl. 1925, 1926, 1927, 1928.

V. Ueber das Palladium.

Symbol = Pd. Atomgewicht = 106. Vierwertig.

Frage 342. Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des Palladiums anzuführen?

Erkl. 1929. Ueber die Auffindung des Palladiums vergl. Erkl. 1899.

Erkl. 1930. Wie in der Antwort auf Frage 341 angegeben, erhält man beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser eine Lösung, welche ausser dem Platin noch Palladium (dieses als Chlorür = $PdCl_2$), Rhodium, Ruthenium und einen Teil des Iridiums enthält. Nachdem das Platin als Platinsalmiak niedergeschlagen ist, zersetzt man die abgegossene Lösung durch metallisches Zink oder Eisen, wodurch Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium als Metalle abgeschieden werden. Dieser sog. gefällte Platinrückstand wird zur Entfernung des etwa beigemengten Zinks oder Eisens zunächst mit Salzsäure behandelt, dann in Königswasser gelöst und nach dem Neutralisieren mittelst Soda das Palladium durch Cyanquecksilber = $Hg(CN)_2$ als unlösliches Palladiumcyanür = $Pd(CN)_2$ abgeschieden. Letzteres wird abfiltriert, ausgewaschen und durch Glühen in Palladium verwandelt.

Nach *Bunsen* verfährt man im Prinzip folgendermassen: Die, wie oben angegeben, erhaltenen Platinrückstände werden mit der Hälfte ihres Gewichtes an Salmiak im hessischen Tiegel bis zur Verflüchtigung desselben erhitzt. Nach dem Erkalten erhitzt man mit dem dreifachen

Antwort. Das metallische Palladium [1]), welches unter anderem durch Erhitzen von Palladiumjodür = PdJ_2 entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Palladiumjodür}}{PdJ_2} = \underset{\text{Palladium}}{Pd} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

erhalten wird [2]), besitzt eine dem Platin ähnliche (etwas weissere) Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bedeutend niedriger als der des letzgenannten Metalls, indem es bereits gegen 1500° erweicht. An der Luft wird es langsam, schneller beim Glühen, an der Oberfläche infolge von Oxidation matt, während es bei höherer Temperatur wieder Metallglanz annimmt, indem das bei niederer Temperatur entstandene Oxyd wieder reduziert wird. Das Palladium besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren. Gegen Säuren zeigt es folgendes Verhalten: Von Salpetersäure wird es gelöst, von Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure aber erst beim Kochen und in sehr feiner Verteilung. Am leichtesten löst

[1]) Siehe Erkl. 1929.
[2]) „ „ 1930.

Gewichte Salpetersäure, dampft bis zur Syrupkonsistenz ein. Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium bleiben ungelöst, während Palladium (nebst den geringen Mengen nie fehlenden Platins) infolge des freigewordenen Chlors in lösliches Palladiumchlorür = $PdCl_2$ (bezw. Platinchlorid = $PtCl_4$) übergeführt werden. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine Lösung von Palladiumchlorür und Platinchlorid, aus welcher sich auf Zusatz von Chlorkalium das Kaliumplatinchlorid = K_2PtCl_6 abscheidet, während das Kaliumpalladiumbromür = K_2PdCl_4 gelöst bleibt. Nach dem Abfiltrieren des Chlorplatinats neutralisiert man die Lösung vorsichtig mit Natronlauge und scheidet dann durch Jodkalium das gesamte Palladium als Palladiumjodür = PdJ_2 aus.

es sich in Königswasser, von dem es in das lösliche Palladiumchlorür = $PdCl_2$ übergeführt wird.

Wegen seiner schön weissen Farbe und seiner Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff (im Gegensatz zum Silber) wird das Palladiummetall häufig zur Herstellung von Skalen und Kreiseinteilungen an physikalischen Instrumenten benutzt.

135). Ueber die Verbindungen des Palladiums.

Frage 343. Was ist über die wichtigeren Palladiumverbindungen zu bemerken?

Erkl. 1931. Von den Palladiumverbindungen sind diejenigen der Oxydulreihe am beständigsten und daher eingehender untersucht als diejenigen der Oxydreihe.

Erkl. 1932. Der Palladiumwasserstoff = Pd_2H, welcher in reiner Form nach Untersuchung von *Debray* eine chemische Verbindung von obiger Formel darstellt und dem Kaliumwasserstoff beziehungsweise Natriumwasserstoff entspricht, ist in wissenschaftlicher Hinsicht nicht ohne Interesse. Aus dem spezifischen Gewichte desselben folgt nach *Graham*, dass der im Palladiumwasserstoff enthaltene Wasserstoff ein spezifisches Gewicht von 0,62 besitzt und die genannte Verbindung als eine Legierung zu betrachten ist, in der Wasserstoff die Rolle eines Metalls spielt. Es würde hiernach das gewöhnliche Wasserstoffgas als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall zu betrachten sein.

Erkl. 1933. *Graham*, welcher die Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff zu absorbieren, entdeckte und dieselbe als Occlusion bezeichnete, hat durch eingehende Untersuchung gefunden, dass im Vakuum frisch ausgeglühte Palladiumfolie bei gewöhnlicher Temperatur ca. 376 Volume, bei 90° ca. 640 Volume und bei 245° etwa 526 Volume an Wasserstoff aufnimmt, dass Palladiumschwamm noch stärker absorbierend wirkt und als negative Elektrode in schwach angesäuertem Wasser benutztes Palladium diese Eigenschaft am stärksten äussert, indem ein dazu verwandter Palladiumdraht sogar 935 Volume Wasserstoff aufnahm und dabei im Verhältnisse von 100 : 101,6 sich ausdehnte.

Antwort. Das Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen[1]):

a). Palladiumoxydulverbindungen, welche der allgemeinen Formel = $Pd\,m^I_2$ entsprechen,

b). Palladiumoxydverbindungen, die sich von dem allgemeinen Typus = $Pd\,m^I_4$ ableiten.

Von den Palladiumverbindungen besitzen Wichtigkeit:

1). Palladiumwasserstoff = Pd_2H,
2). Palladiumoxydul = PdO,
3). Palladiumchlorür = $PdCl_2$
4). Palladiumjodür = PdJ_2,
5). Palladiumchlorid = $PdCl_4$.

1). Der **Palladiumwasserstoff**[2]) = Pd_2H oder Pd_4H_2 bildet sich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen von Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre und entsteht ferner, wenn man bei der Zersetzung des Wassers mittelst des elektrischen Stroms als negative Elektrode ein Palladiumblech anwendet, indem auf diese Weise der bei der Zersetzung des Wassers gebildete Wasserstoff von dem als Elektrode benutzten Palladiumblech aufgenommen wird, welches seinen Metallglanz beibehält, aber spezifisch leichter wird und sich etwas ausdehnt.

Der so entsandene Palladiumwasser-

[1]) Siehe Erkl. 1931.
[2]) „ „ 1932.

Erkl. 1934. Auch ein Palladiumsuboxyd = Pd_2O ist beschrieben. Dasselbe soll sich beim Erhitzen des Oxyduls = PdO bei anfangender Glühhitze bilden und ein schwarzes Pulver darstellen, welches erst bei stärkerer Glühhitze in Metall und Sauerstoff zerfällt. In Berührung mit Säuren löst es sich teilweise als Oxydulsalz, während unlösliches Palladiummetall zurückbleibt. Das sog. Anlaufen des Palladiums soll auf einer oberflächlichen Bildung dieses Suboxyds beruhen.

Das dem Palladiumsuboxyd entsprechende Palladiumsubchlorid = Pd_2Cl_2 entsteht beim Erhitzen von Palladiumchlorür im Porzellantiegel, so lange noch Chlor entweicht. Dasselbe bildet eine leicht schmelzende hellrote kristallinische Masse, die an der Luft zerfliesst, indem unter Ausscheidung von schwarzem Palladiummetall Palladiumchlorür gebildet wird.

Erkl 1935. Es ist nicht sicher, ob das dem Palladiumoxydul = PdO entsprechende Oxydulhydrat = $Pd(OH)_2$ in reiner Form beim Zersetzen der Palladiumoxydulsalzlösungen mittelst Alkalien erhalten wird.

Erkl. 1936. Die Palladiumoxydulsalze sind auch in ihren Lösungen meist braungefärbt; man erhält die in Wasser löslichen beim Behandeln des Metalls mit Säuren, die in Wasser unlöslichen durch doppelte Umsetzung. Ausser dem Palladiumchlorür = $PdCl_2$, Palladiumjodür = PdJ_2 sind noch das Palladiumbromür = $PdBr_2$ und Palladiumfluorür = $PdFl_2$ bekannt, ferner das schwefelsaure Palladiumoxydul = $PdSO_4$ und das salpetersaure Palladiumoxydul = $Pd(NO_3)_2$, während das salpetrigsaure Palladiumoxydul = $Pd(NO_2)_2$ bislang nur als Doppelsalz mit Kaliumnitrit von der Formel:

$$Pd(NO_2)_2 + 2KNO_2$$

erhalten werden konnte.

Erkl. 1937. Von den Doppelsalzen des Palladiumchlorürs mit den Alkalimetallen seien das Kaliumpalladiumchlorür = K_2PdCl_4 und das Ammoniumpalladiumchlorür = $(NH_4)_2PdCl_4$ erwähnt, von denen letzteres mit 1 Molekul Wasser in langen bronzefarbenen Prismen kristallisiert, während das erstere wasserfreie gelbbraune quadratische Prismen bildet.

Diese Doppelchlorüre werden durch Vermischen der wässerigen Lösungen der genannten Chloride und Eindampfen bis zur Kristallisation gewonnen.

Erkl 1938. Dass beim Auflösen von Palladiumchlorür in konzentriertem Königswasser Palladiumchlorid ($PdCl_4$) gebildet wird, ergiebt sich daraus, dass auf Zusatz von Chlorkalium zu einer solchen Lösung ein roter Niederschlag von Kaliumpalladiumchlorid = K_2PdCl_6 abgeschieden wird.

stoff[1]) besitzt die gleiche Farbe wie das Metall, ist an der Luft im allgemeinen beständig, giebt im Vakuum den absorbierten Wasserstoff wieder ab und verwandelt sich beim Erhitzen auf 100° — zuweilen auch schon beim Liegen an der Luft — in Palladium, indem der aufgenommene Wasserstoff zu Wasser oxidiert wird. Der Palladiumwasserstoff wirkt stark reduzierend, so z. B. verwandelt er mit grosser Leichtigkeit Eisenoxyd- in Eisenoxydulsalze, in Wasser gelöstes Chlor oder Jod in Chorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure u. s. w. Wegen dieser stark reduzierenden Eigenschaften findet derselbe bisweilen Anwendung und zwar besonders da, wo es sich um Reduktionen handelt, die mittelst der sonst gebräuchlichen Mittel nicht ausgeführt werden können.

2). Das **Palladiumoxydul**[2]) = PdO hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen des Palladiumoxydulnitrats, welches gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Palladium-oxydulnitrat}}{Pd(NO_3)_2} = \underset{\text{Palladium-oxydul}}{PdO} + \underset{\text{Stickstoff-pentoxyd}}{N_2O_5}$$

unter Entweichen von Stickstoffpentoxyd bezw. dessen weiteren Zersetzungsprodukten ins Oxydul übergeht.

Dasselbe[3]) bildet ein schwarzes Pulver, verwandelt sich bei höherer Temperatur unter Sauerstoffabgabe in Palladiumsuboxyd (Pd_2O) entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Palladium-oxydul}}{4PdO} = \underset{\text{Palladium-suboxyd}}{2Pd_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

und löst sich — wenn auch schwierig — in den Säuren unter Bildung meist braungefärbter Oxydulsalze.

3). Das **Palladiumchlorür**[4]) = $PdCl_2$ bildet sich beim Auflösen von fein verteiltem Palladium in Salzsäure oder beim Behandeln von Palladium mit Königswasser und scheidet sich aus den so gewonnenen Lösungen nach hinreichendem Konzentrieren in prismatischen wasserhaltigen

[1]) Siehe Erkl. 1933.
[2]) „ „ 1934.
[3]) „ „ 1935.
[4]) „ „ 1936.

In seinen Lösungen erleidet das Palladiumchlorid leicht Zersetzung, da es sich bereits beim Verdünnen oder geringen Erwärmen der wie vorstehend angegeben erhaltenen Lösungen unter Freiwerden von Chlor in Chlorür = $PdCl_2$ zurückverwandelt.

Erkl. 1939. Das Kaliumpalladiumchlorid = K_2PdCl_6, welches sich auch beim Einleiten von Chlor in eine heissgesättigte Lössung von Kaliumpalladiumchlorür erhalten lässt, bildet nach dem Waschen ein kristallinisches zinnoberrotes Pulver.

Erkl. 1940. Durch Sättigen von Palladiumchlorürlösung mit Chlor und Zusatz von Salmiaklösung scheidet sich das rotgefärbte kristallinische Ammoniumpalladiumchlorid = $(NH_4)_2\ PdCl_6$ aus.

Erkl. 1941. Ausser dem Palladiumchlorid und dessen Doppelsalzen sind keine Palladiumoxydsalze weiter bekannt. Dieselben leiten sich von dem Palladiumoxyd = PdO_2 ab, welches in reiner Form auch bislang noch nicht erhalten worden ist.

Erkl. 1942. Wie das Platin bildet auch das Palladium eine grosse Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, welche indessen keinerlei praktiche Bedeutung besitzen.

Kristallen von der Zusammensetzung: $PdCl_2 + 2H_2O$ aus. Dasselbe ist in Wasser löslich, verwandelt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Chlor zunächst in das Palladiumsubchlorid dann in metallisches Palladium und bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle lösliche, kristallinische Doppelsalze[1]).

4). Das **Palladiumjodür** = PdJ_2 entsteht durch Wechselzersetzung aus Palladiumchlorür und Jodkalium in wässeriger Lösung im Sinne der Gleichung:

$$PdCl_2 + 2KJ = PdJ_2 + 2KCl$$

Palladium-chlorür	Jod-kalium	Palladium-jodür	Chlor-kalium

Dasselbe bildet einen schwarzen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag und löst sich auch nur schwer in Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen giebt es Jod ab und verwandelt sich in metallisches Palladium. Mit den Jodiden der Alkalimetalle liefert es Doppelsalze.

5). Das **Palladiumchlorid** = $PdCl_4$ bildet[2]) sich beim Auflösen von Palladiumchlorür in konzentriertem Königswasser, lässt sich aber nicht isolieren, da es beim Eindampfen dieser Lösung in Palladiumchlorür und Chlor zerfällt.

In seinen Lösungen besitzt es tiefdunkelbraune Farbe, erleidet schon bei mässigem Erhitzen Zersetzung in Chlorür und scheidet sich aus denselben auf Zusatz von Chlorkalium als rotes Kaliumpalladiumchlorid = K_2PdCl_6 aus[3]).

[1]) Siehe Erkl. 1937.
[2]) „ „ 1938.
[3]) „ „ 1939, 1940, 1941, 1942.

VI. Ueber das Iridium.

Symbol = Ir. Atomgewicht = 192,5. Vierwertig.

Frage 344. Wie wird das metallische Iridium gewonnen und welches sind seine wichtigsten Eigenschaften?

Erkl. 1943. Das Iridium wurde 1803 von *Tennant* entdeckt, welcher es so wegen der verschiedenen Färbungen seiner Lösungen benannte.

Antwort. Das metallische Iridium[1]) lässt sich unter anderem durch Glühen von Ammoniumiridiumchlorid sog. Iridsalmiak = $Ir_2Cl_6 + 6NH_4Cl$ erhalten

[1]) Siehe Erkl. 1943, 1944 u. 1945.

Erkl. 1944. Natürlich findet sich das Iridium hauptsächlich als sog. Osmium-Iridium, welches einen Bestandteil des Platinerzes bildet und sich durch seine weisse Farbe, grössere Härte und sein blättriges Gefüge von dem Platin unterscheidet.

Erkl. 1945 Beim Behandeln des sog. Platinerzes mit Königswasser werden das oben genannte Osmium-Iridium und die aus Platin und Iridium bestehende Legierung nicht angegriffen. Sie bilden verunreinigt durch Sand den sog. unlöslichen Platinrückstand. Nachdem letzterer durch Schlämmen von dem feinen Sande oder durch Zusammenschmelzen mit Soda, Extrahieren mit Wasser u. s. w. auch von den gröberen Sandkörnern befreit ist, wird derselbe sorgfältig zerkleinert, mit dem gleichen Gewicht Kochsalz gemengt und in einem Porzellanrohr bei schwacher Rotglut, ohne dass Schmelzen eintritt, im langsamen Chlorstrome erhitzt, so lange noch Absorption des Chlors stattfindet. Es bilden sich hierbei Osmium- und Iridiumchlorid, von denen ersteres durch den Wassergehalt des Chlors zum Teil in flüchtiges Osmiumtetroxyd unter Freiwerden von Salzsäure und Abscheidung von metallischem Osmium verwandelt wird. Beim Behandeln des Rückstandes im Rohre mit Wasser erhält man eine Lösung von Natriumiridiumchlorid = Na_2IrCl_6.

und hinterbleibt hierbei als graue schwammige, dem Platinschwamme ähnliche Masse, welche beim Glühen in einem Gebläseofen bis zur Weissglut in eine kompakte Masse übergeht, welche rein weisse Farbe und den Glanz des polierten Stahls besitzt. Sein spezifisches Gewicht beträgt 22—22,5. Es besitzt grosse Stärke, lässt sich aber feilen sowie polieren und schmilzt erst bei 1950° C. Stark geglühtes Iridium wird von Säuren, selbst Königswasser nicht gelöst, während fein verteiltes (sog. schwammiges) in Königswasser unter Braunfärbung etwas löslich ist. Von Chlorgas wird es beim Erhitzen unter Bildung von Chloriden angegriffen und beim Glühen im Sauerstoffstrome oxidiert, stets aber unvollkommen und nur, wenn es in feinster Verteilung zur Verwendung gelangt.

Das Iridium sowie seine Verbindungen werden bisweilen in der Porzellanmalerei benutzt; in Legierung mit Osmium dient es den Goldfederfabrikanten wegen seiner erstaunlichen Stärke als Material für die Spitzen der Federn.

136). Ueber die Verbindungen des Iridiums.

Frage 345. Was ist über die wichtigeren Iridiumverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften bemerkenswert?

Antwort. Die Verbindungen des Iridiums zerfallen hauptsächlich in drei Gruppen:

a). Iridiumoxydulverbindungen, welche sich von dem Iridiumoxydul[1]) = IrO ableiten,

b). Iridiumsesquioxydverbindungen, die dem Iridiumsesquioxyd = Ir_2O_3 entsprechen,

c). Iridiumoxydverbindungen, die sich von dem Iridiumoxyd = IrO_2 ableiten.

Von einiger Wichtigkeit (jedoch nur in theoretischer Hinsicht) sind:

1). Iridiumchlorür = $IrCl_2$,
2). Iridiumsesquioxyd = Ir_2O_3,
3). Iridiumsesquichlorid = Ir_2Cl_6,

Erkl. 1946. Die Existenz des Iridiumoxyduls = IrO ist nicht sicher.

Erkl. 1947. Das dem Iridiumsesquioxyd = Ir_2O_3 entsprechende Iridiumoxydhydrat von der Formel = $Ir_2(OH)_6$ wird erhalten, wenn ohne Erwärmung zu einer Auflösung von Iridiumsesquichlorid Kalilauge und eine geringe Menge Alkohol hinzugesetzt wird. Entsprechend der Gleichung:

$$Ir_2Cl_6 + 6KOH = Ir_2(OH)_6 + 6KCl$$

Iridiumsesquichlorid, Kaliumhydroxyd, Iridiumsesquioxydhydrat, Chlorkalium

bildet sich Iridiumsesquioxydhydrat = $Ir_2(OH)_6$, das sich infolge des Alkoholzusatzes vollständig ausscheidet.

Dasselbe bildet einen schwarzen Niederschlag, der nur in konzentrierter Salzsäure etwas löslich ist.

[1]) Siehe Erkl. 1946.

Erkl. 1948. Ausser dem Iridiumsesquioxyd existiert mit Sicherheit nur noch das Iridiumdioxyd = IrO_2, welches in wasserhaltiger Form immer entsteht, wenn Kalilauge oder Natronlauge zu der Lösung eines der drei Iridiumchloride hinzugesetzt und darauf längere Zeit erwärmt wird.

Auf diese Weise bildet sich aus dem Iridiumchlorid = $IrCl_4$ im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Iridiumchlorid}}{IrCl_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4KOH} = \underset{\text{Wasserhaltiges Iridiumdioxyd}}{(IrO_2 + 2H_2O)} + \underset{\text{Chlorkalium}}{4KCl}$$

wasserhaltiges Iridiumdioxyd oder Iridiumtetrahydrat = $IrO_2 + 2H_2O$ oder $Ir(OH)_4$.

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn Iridiumsesquichloridlösungen in der Wärme mit Kali- oder Natronlauge zersetzt werden, wobei unter Absorption von Sauerstoff folgende Umsetzung stattfindet:

$$\underset{\text{Iridiumsesquichlorid}}{2Ir_2Cl_6} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{12KOH} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Iridiumtetrahydrat}}{4Ir(OH)_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{12KCl}$$

Das so erhaltene Iridiumtetrahydrat stellt einen voluminösen indigblauen Niederschlag dar, der in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure unlöslich ist, von Salzsäure aber allmählig gelöst wird. Die Lösung des Tetrahydrates in Salzsäure besitzt indigblaue Farbe, wird langsam grün und färbt sich beim Erhitzen braun, indem hierbei Iridiumsesquichlorid aus dem zunächst entstandenen Iridiumtetrachlorid gewonnen wird.

Erkl. 1949. Die Bildung von Iridiumsesquichlorid durch Erhitzen von Kaliumiridiumsesquichlorid mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt in der Weise, dass gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumiridiumsesquichlorid}}{(Ir_2Cl_6 + 6KCl)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Iridiumsesquichlorid}}{Ir_2Cl_6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3K_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl}$$

das Doppelsalz zersetzt wird, indem neben Iridiumsesquichlorid (Ir_2Cl_6) schwefelsaures Kalium und Chlorwasserstoff gebildet werden.

Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich das Sesquichlorid infolge seiner Unlöslichkeit aus.

Erkl. 1950. Von den Doppelsalzen des Iridiumsesquichlorids seien das

Kaliumiridiumsesquichlorid = $K_6Ir_2Cl_{12} + 6H_2O$,

4). Schwefligsaures Iridiumsesquioxyd = $Ir_2(SO_3)_3$,
5). Iridiumchlorid = $IrCl_4$.

1). **Iridiumchlorür** = $IrCl_2$ entsteht beim Erhitzen von Iridiumchlorid ($IrCl_4$), welches unter Verlust der Hälfte an Chlor in das Chlorür übergeht.

Dasselbe bildet eine braune, harzige, nicht näher untersuchte Masse.

2). Das **Iridiumsesquioxyd**[1]) = Ir_2O_3 lässt sich unter anderem durch Glühen von Kaliumiridiumsesquichlorid =

$K_6Ir_2Cl_{12}$ oder $Ir_2Cl_6 + 6KCl$

mit Soda im Kohlendioxydstrome erhalten. Hierbei findet Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumiridiumsesquichlorid}}{(Ir_2Cl_6 + 6KCl)} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{3Na_2CO_3} = \underset{\text{Iridiumsesquioxyd}}{Ir_2O_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3CO_2}$$

statt und beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, welches die Chloride auflöst, hinterbleibt das Iridiumsesquioxyd als schwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, bei anhaltendem Glühen unter Freiwerden von Sauerstoff in Metall übergeht. Von Wasserstoff wird es leicht zu Metall reduziert, in Säuren ist es unlöslich und von saurem schwefelsaurem Kalium wir es selbst beim Schmelzen nicht verändert.

3). Das **Iridiumsesquichlorid** = Ir_2Cl_6 wird am vorteilhaftesten erhalten[2]), wenn man z. B. Kaliumiridiumsesquichlorid = ($Ir_2Cl_6 + 6KCl$) mit konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt und das so entstandene Gemisch nach dem Erkalten in Wasser giesst.

Dasselbe bildet eine olivengrüne, kristallinische, in Wasser und Säuren unlösliche Masse, Von demselben sind verschiedene Doppelsalze[3]) bekannt[4]).

4). Das **schwefligsaure Iridiumsesquioxyd** = $Ir_2(SO_3)_3$ ist in folgender Weise

[1]) Siehe Erkl. 1947 u. 1948.
[2]) „ „ 1949.
[3]) „ 1950.
[4]) „ 1851 u. 1952.

Natriumiridiumsesquichlorid =
$Na_6Ir_2Cl_{12} + 24H_2O$,
Ammoniumiridiumsesquichlorid =
$(NH_4)_6Ir_2Cl_{12} + 3H_2O$
erwähnt.

Erkl. 1951. Das dem Iridiumsesquichlorid entsprechende Iridiumsesquibromid = Ir_2Br_6 entsteht beim Auflösen des Iridiumtetrahydrats in Bromwasserstoffsäure und Verdampfen der so erhaltenen Lösung, wobei das zunächst gebildete Iridiumtetrabromid entsprechend der Gleichung:

$$2IrBr_4 = Ir_2Br_6 + Br_2$$

Iridiumtetrabromid Iridiumhexabromid Brom

unter Abgabe von Brom in Iridiumsesquibromid übergeht.
Dasselbe stellt hellgrüne wasserhaltige in Wasser leicht lösliche Kristalle dar und vermag mit Kalium-, Natrium-, Ammoniumbromid u. s. w. Doppelsalze, die den Chlordoppelsalzen entsprechen, zu bilden.

Erkl. 1952. Auch das Iridiumsesquijodid = Ir_2I_6 ist bekannt.

Erkl. 1953. Die Doppelsalze des Iridiumchlorids entsprechen der allgemeinen Formel:

$$IrCl_4 + 2m^ICl = m^I{}_2IrCl_6.$$

Dahin gehören unter anderem das Kaliumiridiumchlorid = K_2IrCl_6, Natriumiridiumchlorid = Na_2IrCl_6 u. s. w.

Erkl. 1954. Auch Iridiumbromid = $IrBr_4$ und Iridiumjodid = IrJ_4 sowie Doppelsalze beider sind bekannt.

Erkl. 1955. Analog dem Platin und Palladium vermag auch das Iridium sog. ammoniakalische Iridiumbasen zu bilden.

dargestellt worden: Iridiumhydroxyd = $Ir(OH)_4$ wird in Wasser suspendiert und in die so erhaltene Mischung Schwefeldioxyd eingeleitet. Neben schwefligsaurem Iridiumoxyd = $IrO(SO_3)$ entsteht hierbei das schwefligsaure Iridiumsesquioxyd = $Ir_2(SO_3)_3$, von denen das erstere in Wasser unlöslich, während das letztere löslich ist. Aus der vom schwefelsauren Iridiumoxyd abfiltrierten Lösung scheidet sich nach hinreichendem Konzentrieren das wasserhaltige Salz: $Ir_2(SO_3)_3 + 6H_2O$ aus, welches einen gelben kristallinischen Niederschlag darstellt, in reinem Wasser schwer, in Salzsäure leichter mit grüner Farbe löslich ist.

Mit verschiedenen schwefligsauren Salzen vermag es charakteristische Doppelsalze zu bilden.

5). Das **Iridiumchlorid** oder Iridiumtetrachlorid = $IrCl_4$ wird erhalten, indem man Iridium oder Iridiumoxyde in Königswasser auflöst und die so entstandene Lösung von Wasserstoffiridiumchlorid bei einer Temperatur von unter 40° eindampft.

Es hinterbleibt als schwarze, in Wasser leicht und zwar mit roter Farbe lösliche Masse, welche äusserst leicht, schon bei Temperaturen oberhalb 40°, Zersetzung erleidet, indem Chlor entweicht und Sesquichlorid = Ir_2Cl_6 oder ein basisches Chlorid gebildet wird. Auf Zusatz von Alkalien z. B. Kalilauge zu den wässerigen Lösungen desselben scheidet sich zunächst Kaliumiridiumchlorid = K_2IrCl_6 aus, welches sich aber im Ueberschuss des Alkalis wieder auflöst und nun in Iridiumsesquichlorid übergeht. Mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid bildet es charakteristische Doppelchloride[1]).

[1]) Siehe Erkl. 1953, 1954 u. 1955.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

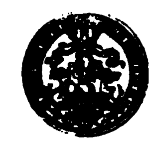
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

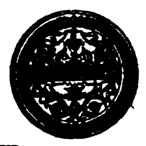
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

T. 2.730

1159. Heft. | Preis des Heftes 25 Pf. | Chemie und chemische Technologie. Zweiter Band. Forts. v. Heft 1158. — Seite 577—588.

DEC 22 1892





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in Frankfurt a. M.
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technoogie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1158. — Seite 577—588.

Inhalt:

Stuttgart 1892.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form**, mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch alle Teile der **reinen** und **angewandten Mathematik** — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn.** Vorbereitungsschulen aller Arten, **gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten** aller Arten als z. B. für das **Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste**, Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schul-Unterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teils** der mathematischen Disciplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen**, die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten**. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und Fachgenossen aller Art, **Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapital lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

VII. Ueber das Ruthenium.

Symbol = Ru. Atomgewicht = 103,5. Vierwertig.

Frage 346. Was ist über die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Rutheniums hervorzuheben?

Antwort. Das metallische Ruthenium[1]) lässt sich unter anderem durch Erhitzen von Ammoniumrutheniumchlorid $= (NH_4)_2RuCl_6$ oder durch Glühen von Rutheniumsesquioxyd $= Ru_2O_3$ im Wasserstoffstrome herstellen[2]).

Auf erstgenannte Weise erhalten, bildet es eine schwammige weisse Masse, während es bei der zweiten Methode in porösen glänzenden Stücken gewonnen wird.

Es ist in kompakter Form dem Iridium ähnlich, besitzt stahlgraue Farbe, grosse Härte und Brüchigkeit, so dass es sich pulverisieren lässt. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Metalls beträgt 11,0—11,4, dasjenige des kristallisierten 12,2—12,3, während es in nicht geschmolzenem Zustande nur ein solches von 8,6 besitzt. Nach dem Pulverisieren oxidiert es sich beim Glühen an der Luft zu Rutheniumoxydul und Rutheniumsesquioxyd. Der Schmelzpunkt liegt bei 1800°. Gegen Säuren verhält es sich ähnlich dem Iridium; selbst von Königswasser wird es nur wenig angegriffen. Von schmelzendem Aetzkali besonders unter Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat wird es leicht oxidiert, indem sich rutheniumsaures Kalium $= K_2RuO_4$ bildet.

[1]) Siehe Erkl. 1956.
[2]) „ „ 1957.

Erkl. 1956. Die Entdeckung des Rutheniums ist bereits in Erkl. 1929 erwähnt.

Erkl. 1957. Ueber die Abscheidung des Rutheniums aus dem Platinerz sei kurz das Folgende erwähnt: Wie in Erkl. 1930 angegeben, erhält man bei der Isolierung des Palladiums einen unlöslichen aus Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium bestehenden Rückstand. Vor der Weiterverarbeitung muss dieser möglichst fein zerteilt werden, was man in der Weise erreicht, dass derselbe mit seinem zwanzigfachen Gewichte an metallischem Zink zusammengeschmolzen wird, wobei die genannten Platinmetalle von dem Zink gelöst werden. Beim Behandeln der Schmelze mit Salzsäure hinterbleiben die Metalle der Platinreihe als zartes schwarzes Pulver. Dieses wird mit dem gleichen Gewichte Kochsalz vermischt und in einem feuchten Chlorstrome bei schwacher Glühhitze erhitzt, wobei Osmiumtetroxyd in die Vorlagen überdestilliert. Beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser erhält man eine Lösung der betreffenden Doppelchloride. Dieselbe wird nach Vermischen mit konzentrierter Salpetersäure solange destilliert, als noch Osmiumtetroxyd überdestilliert. Hierauf versetzt man mit Chlorkalium, um das Iridium als Kaliumiridiumchlorid abzuscheiden. Die Mutterlauge wird dann zur Trockne eingedampft, geglüht und nach der Extraktion mit Wasser, um die beigemengten Chloride und Nitrate zu entfernen, im Wasserstoffstrome geglüht. Von den durch Reduktion entstandenen Metallen wird Rhodium durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium ($KHSO_4$) in Kaliumrhodiumsulfat übergeführt, welches in Wasser löslich ist und auf diese Weise beseitigt wird; aus dem Rückstande wird dann weiter das Ruthenium durch Schmelzen mit Aetzkali unter Zusatz von Kaliumchlorat in wasserlösliches und so isolierbares rutheniumsaures Kalium verwandelt, während Iridium zurückbleibt.

137). Ueber die Verbindungen des Rutheniums.

Frage 346. Was ist über die wichtigsten Verbindungen des Rutheniums bemerkenswert?

Antwort. Von den Verbindungen des Rutheniums[1]) haben die folgenden — wenn auch rein theoretische — Bedeutung:

[1]) Siehe Erkl. 1958.

Erkl. 1958. Für das Ruthenium ist die grosse Zahl seiner Sauerstoffverbindungen besonders charakteristisch; ausser den nebenstehend erwähnten 4 Oxyden erxistieren noch die allerdings nicht eingehender untersuchten Verbindungen: Ru_2O_5, Ru_2O_7 und Ru_4O_9.

Erkl. 1959. Von Rutheniumoxydulsalzen sind das Rutheniumchlorür = $RuCl_2$ und das schwefligsaure Rutheniumoxydul = $RuSO_3$, letzteres jedoch nur als Doppelsalz, bekannt. Ersteres entsteht, wenn pulverförmiges Ruthenium im Chlorstrome zum schwachen Glühen erhitzt wird. Dasselbe ist als ein in Säuren völlig unlösliches Pulver beschrieben.

Erkl. 1960. Das dem Rutheniumsesquioxyd = Ru_2O_3 entsprechende Rutheniumsesquioxydhydrat = $Ru_2(OH)_6$ lässt sich durch Zersetzung des Rutheniumsesquichlorids = Ru_2Cl_6 in wässeriger Lösung mittelst Alkalien z. B. Kalilauge erhalten, wobei es sich entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ruthenium-sesquichlorid}}{Ru_2Cl_6} + \underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{6KOH} = \underset{\text{Ruthenium-sesquioxydhydrat}}{Ru_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlor-kalium}}{6KCl}$$

bildet.

Dasselbe stellt einen schwarzbraunen Niederschlag dar, welcher sich in Alkalien nicht löst.

Erkl. 1961. Die Umwandlung des Rutheniumsesquioxyds (Ru_2O_3) in Rutheniumdioxyd (RuO_2) durch starkes Erhitzen verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Ruthenium-sesquioxyd}}{2Ru_2O_3} + \underset{\text{Sauerstoff (aus Luft)}}{O_2} = \underset{\text{Ruthenium-dioxyd}}{4RuO_2}$$

Erkl. 1962. Das Rutheniumdisulfid = RuS_2 entsteht nach *Claus* bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Rutheniumsesquichloridlösungen. Beim Erhitzen an der Luft geht dasselbe entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Ruthenium-disulfid}}{RuS_2} + \underset{\text{Sauerstoff aus Luft}}{3O_2} = \underset{\text{Ruthenium-dioxyd}}{RuO_2} + \underset{\text{Schwefel-dioxyd}}{2SO_2}$$

in Rutheniumdioxyd über.

Erkl. 1963. Der Zerfall, welchen die aus ihren Salzen mittelst Säuren abgeschiedene Rutheniumsäure erleidet, lässt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Rutheniumsäure}}{2H_2RuO_4} = \underset{\text{Ruthenium-tetroxyd}}{RuO_4} + \underset{\text{Ruthenium-dioxyd}}{RuO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Rutheniumsäure}}{3H_2RuO_4} = \underset{\text{Ruthenium-tetroxyd}}{RuO_4} + \underset{\text{Ruthenium-sesquioxyd}}{Ru_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

1). Rutheniumoxydul = RuO,
2). Rutheniumsesquioxyd = Ru_2O_3,
3). Rutheniumdioxyd = RuO_2,
4). Die nur in Salzen beständige Rutheniumsäure = H_2RuO_4,
5). Rutheniumtetroxyd = RuO_4

1). Das **Rutheniumoxydul** = RuO wird gewonnen, wenn man ein Gemisch von Rutheniumchlorid = $RuCl_2$ und Soda in einer Kohlendioxydatmosphäre anhaltend glüht und die Masse zur Entfernung des entstandenen Chlornatriums und der überschüssigen Soda mit Wasser behandelt. Das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ruthenium-chlorid}}{RuCl_2} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Ruthenium oxydul}}{RuO} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

entstandene Rutheniumoxydul bildet ein schwarzgraues, in Wasser und Säuren unlösliches, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoff reduzierbares Pulver[1]).

2). Das **Rutheniumsesquioxyd** = Ru_2O_3 bildet sich beim anhaltenden Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft und stellt ein blauschwarzes, in Säuren unlösliches, von Wasserstoff in der Wärme reduzierbares Pulver dar. Durch sehr starkes Erhitzen geht es unter Sauerstoffaufnahme in Rutheniumdioxyd (RuO_2) über[2]).

3). Das **Rutheniumdioxyd** = RuO_2, welches durch anhaltendes Glühen von Rutheniumdisulfid (RuS_2) an der Luft erhalten wird, ist schwarzgrau gefärbt, in Säuren unlöslich und kann auch kristallisiert in tetragonalen mit Zinnstein = SnO_2 und Rutil = TiO_2 isomorphen Kristallen gewonnen werden[3]).

4). Von den Salzen der **Rutheniumsäure**[4]) (H_2RuO_4), welche in freiem Zustande

---

[1]) Siehe Erkl. 1959.
[2]) „ „ 1960 u. 1961.
[3]) „ „ 1962.
[4]) „ „ 1963.

nicht bekannt ist, entsteht z. B. das Kaliumsalz = K_2RuO_4 beim Glühen von metallischem Ruthenium mit Aetzkali und salpetersaurem Kalium. Dasselbe löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe, konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden, da es beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung Zersetzung erleidet. Beim Ansäuern einer Lösung desdesselben zerfällt die vorübergehend entstehende Rutheniumsäure[1]) in Rutheniumtetraoxyd und Rutheniumdioxyd oder in Rutheniumtetraoxyd, Rutheniumsesquioxyd und Sauerstoff.

5). Das **Rutheniumtetraoxyd**[2]) oder die Ueberrutheniumsäure = RuO_4 scheidet sich beim Durchleiten von Chlorgas durch eine Lösung des unter 4) genannten rutheniumsauren Kaliums ab und bildet eine kristallinische goldgelbe, sehr flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur verdampfende Masse, die bei 40° schmilzt und bei etwa 100° siedet, indem sie bei dieser Temperatur in einen gelben Dampf übergeht, dessen Geruch an denjenigen des Stickstofftetroxyds (NO_2) erinnert. Schon bei 108° erleidet das Rutheniumtetroxyd explosionsartige totale Zersetzung[3]). Von Wasser wird es in Rutheniumoxydhydrat von wechselnder Zusammensetzung verwandelt. In konzentrierter Kalilauge löst es sich, indem lösliches ruthensaures Kalium (K_2RuO_4) gebildet wird[4]).

[1]) Siehe Erkl. 1964.
[2]) „ „ 1965.
[3]) „ „ 1966.
[4]) „ „ 1967.

Erkl. 1964. Die Bildung des Rutheniumtetraoxyds = RuO_4 beim Einleiten von Chlorgas in die wässerige Lösung von ruthensaurem Kalium erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Ruthensaures Kalium}}{K_2RuO_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Ruthenium-tetroxyd}}{RuO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl}$$

Erkl. 1965. Bei der Zersetzung des Rutheniumtetroxyds durch Erhitzen bildet sich Rutheniumdioxyd = RuO_2 und Sauerstoff, der letztere in sog. aktiver Form als Ozon.

Erkl. 1966. Von weiteren Salzen des Rutheniums sind nur die beiden Haloidverbindungen: Rutheniumhexachlorid = Ru_2Cl_6 und Rutheniumtetrachlorid = $RuCl_4$, letzteres nur in Doppelsalzen, bekannt.
Das Rutheniumhexachlorid = Ru_2Cl_6 entsteht durch Auflösen des bei der Zersetzung der Rutheniumsäure entstehenden Oxyds in Salzsäure und Abdampfen der so erhaltenen Lösung. Dasselbe ist als braungelbe, kristallinische, hygroskopische Masse beschrieben und vermag mit den Alkalichloriden Doppelsalze von der allgemeinen Formel: $Ru_2Cl_6 + 4m^ICl$ oder $m^I_4Ru_2Cl_{10}$ zu bilden.

Erkl. 1967. Sog. ammoniakalische Rutheniumbasen sind gleichfalls in grösserer Zahl bekannt.

VII. Ueber das Rhodium.

Symbol = Rh. Atomgewicht = 104. Vierwertig.

Frage 348. Auf welche Weise wird metallisches Rhodium gewonnen und was für Eigenschaften zeigt dasselbe?

Antwort. Das metallische Rhodium[1]) wird durch Erhitzen von Ammoniumrhodiumsesquichlorid = $(NH_4)_6Rh_2Cl_{12}$ oder durch Reduktion von Rhodiumsesquioxyd im Wasserstoffstrome als schwam-

[1]) Siehe Erkl. 1968.

Erkl. 1968. Das Rhodium wurde im Jahre 1803 im Platinerz von *Wollaston* aufgefunden, welcher es nach der schönen roten Farbe, die

manche Verbindungen desselben besitzen, benannte (nach dem griechischen ῥόδεος = rodeos = rosenrot).

Erkl. 1969. Die Abscheidung des Rhodiums aus dem Platinerz kann z. B. in der Weise erfolgen, dass man die gereinigten sog. gefällten Platinrückstände, welche hauptsächlich Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium enthalten, mit Kochsalz gemengt, im Chlorstrome schwach glüht. Die so entstandenen Doppelchloride werden hierauf in Wasser gelöst und durch Eindampfen zunächst das Kochsalz zum Auskristallisieren gebracht. Nachdem der grösste Teil des Kochsalzes ausgeschieden ist, erhitzt man die von letzterem abgegossene Lösung mit Salpetersäure, um das Iridiumsesquichlorid (Ir_2Cl_6) in Tetrachlorid ($IrCl_4$) zu verwandeln, und versetzt hierauf mit konzentrierter Salmiaklösung. Auf diese Weise lässt sich das Iridium als schwerlösliches rotschwarzes Ammoniumiridiumchlorid abscheiden. Von letzterem wird abgegossen und die Flüssigkeit nunmehr freiwillig verdunsten gelassen. Jetzt fällt langsam das Ammoniumrhodiumsesquichlorid = $(NH_4)_6Rh_2Cl_{12}$ in grossen Kristallen aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen durch Glühen metallisches Rhodium liefern.

Erkl. 1970. Das feinverteilte metallische Rhodium, das dem Platinmohr entsprechende Rhodiummohr besitzt die charakteristische Eigenschaft, gewisse organische Substanzen zu zerlegen z. B. Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff.

mige bezw. pulverige Masse erhalten[1]) und besitzt nach seiner Ueberführung in kompakte Stücke durch Schmelzen oder Schweissen weisse, dem Aluminium ähnliche Farbe und ein spezifisches Gewicht von etwa 12,1. In reinem Zustande wird es von Säuren, selbst Königswasser nicht verändert, während es als Bestandteil des Platinerzes wie überhaupt in seinen Lagerungen mit Platin neben diesem von Königswasser aufgelöst wird. Der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger als derjenige des Rutheniums[2]).

[1]) Siehe Erkl. 1969.
[2]) „ „ 1970.

138). Ueber die Rhodiumverbindungen.

Frage 349. Was ist über die allerwichtigsten Rhodiumverbindungen anzuführen?

Erkl. 1971. Von Rhodiumoxydulsalzen sind nur das Rhodiumchlorür = $RhCl_2$ und das diesem entsprechende Ammondoppelsalz:

$$RhCl_2 + 6NH_4Cl + 3^1/_2H_2O \text{ oder: } (NH_4)_6RhCl_8 + 3^1/_2\, H_2O$$

bis jetzt bekannt.

Erkl. 1972. Das Rhodiumsesquioxydhydrat = $Rh_2(OH)_6$ ist durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Natriumrhodiumsesquichlorid mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkalilauge erhalten worden. Es bildet sich hierbei im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumrhodiumsesquichlorid}}{Na_6Rh_2Cl_{12}} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} = \underset{\text{Rhodiumsesquioxydhydrat}}{Rh_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6NaCl} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6KCl}$$

Antwort. Zur Charakterisierung der Rhodiumverbindungen seien die folgenden Oxyde kurz besprochen:

1). Rhodiumoxydul = RhO,
2). Rhodiumsesquioxyd = Rh_2O_3,
3). Rhodiumdioxyd = RhO_2.

1). Das **Rhodiumoxydul** = RhO entsteht beim Glühen von metallischem Rhodium an der Luft und stellt ein dunkelgraues Pulver dar, welches von Wasserstoff beim Erhitzen äusserst leicht zu Metall reduziert wird[1]).

2). Das **Rhodiumsesquioxyd** = Rh_2O_3[2]) lässt sich am einfachsten durch Erhitzen

[1]) Siehe Erkl. 1971.
[2]) „ „ 1972, 1973 u. 1974.

und hinterbleibt nach dem Auswaschen als gallertige, nach dem Trocknen braunschwarze metallglänzende Masse, die getrocknet nur in konzentrierter Salzsäure etwas löslich ist.

Erkl. 1973. Rhodiumsesquichlorid bildet sich beim anhaltenden Erhitzen von gepulvertem Rhodium im Chlorstrome. Dasselbe besitzt braunrote Farbe, ist in Säuren, selbst Königswasser unlöslich, gibt Chlor erst bei starker Rotglut ab und wird von Wasserstoff selbst beim Erhitzen nur langsam reduziert.

Von den Doppelsalzen des Rhodiumsesquichlorids, welche die allgemeine Formel:

$$Rh_2Cl_6 + 6m^ICl \text{ oder } m^I_6Rh_2Cl_{12}$$

besitzen, kristallisiert z. B. das Kaliumrhodiumsesquichlorid nach genügendem Eindampfen in dunkelroten prismatischen Kristallen aus, welche 3 Molekule Kristallwasser enthalten.

Erkl. 1974. Von Rhodiumsesquioxydsalzen sind ferner das schwefelsaure Rhodiumsesquioxyd = $Rh_2(SO_4)_3$ und verschiedene Doppelsalze desselben, das schwefligsaure Rhodiumsesquioxyd = $Rh_2(SO_3)_3$ und Doppelsalze desselben, das salpetersaure Rhodiumsesquioxyd = $Rh_2(NO_3)_6$ u. s. w. dargestellt.

des salpetersauren Rhodiumsesquioxyds erhalten. Das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersaures Rhodiumsesquioxyd}}{Rh_2(NO_3)_6} = \underset{\text{Rhodium-sesquioxyd}}{Rh_2O_3} + \underset{\text{Stickstoff-pentoxyd}}{3\,N_2O_5}$$

entstandene Sesquioxyd bildet eine graue, poröse Masse mit Metallschimmer, die in Säuren unlöslich ist und von Wasserstoff leicht zu Metall reduziert wird.

3). Das **Rhodiumdioxyd** = RhO_2, welches beim Glühen eines Gemisches von pulverförmigem Rhodiummetall, Kaliumhydrat und Salpeter und nachheriges Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückbleibt, ist ein braunes, in Säuren und Alkalien unlösliches Pulver.

VIII. Ueber das Osmium.

Symbol = Os. Atomgewicht = 198,5. Vierwertig.

Frage 350. Auf welche Weise wird metallisches Osmium dargestellt und was ist über die wichtigsten Eigenschaften desselben zu bemerken?

Erkl. 1975. Das Osmium in demselben Jahre (1803) wie das Iridium entdeckt.

Erkl. 1976. Zur Darstellung des Osmiums werden die sog. unlöslichen Platinrückstände, welche hauptsächlich Osmium und Iridium enthalten, benutzt. Wie bereits in Erkl. 1957 angegeben, werden die genannten Rückstände zunächst von Sand befreit, dann zerkleinert, indem man sie am zweckmässigsten mit Zink zusammenschmilzt und die Schmelze mit Säuren behandelt, wobei sie als zerreibliche schwammige Masse zurückbleiben, während das Zink als Chlorzink gelöst wird. Das so vorbereitete Osmium-Iridium wird mit dem gleichen Gewichte trockenen Kochsalzes vermengt und das Gemisch in einem Porzellanrohr zweckmässig unter Verwendung eines Ofens zum Glühen erhitzt, indem man gleichzeitig durch das Porzellanrohr Chlorgas leitet und die entweichen-

Antwort. Das metallische Osmium[1]) lässt sich z. B. in der Weise gewinnen, das man Osmiumtetraoxyd in Wasser unter Zusatz von etwas Alkali löst und Alkohol hinzufügt. Indem der Alkohol durch den in dem Osmiumtetroxyd vorhandenen Sauerstoff oxidiert wird, verwandelt sich dieses in metallisches Osmium, welches sich als kristallinischer roter Niederschlag ausscheidet.

Dasselbe ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar und soll erst bei 2500° schmelzen. Es besitzt nach dem Schmelzen hohe Härte und grosse Sprödigkeit, so dass es sich pulverisieren lässt, und ein spezifisches Gewicht von ungefähr 21,4. Es kann kristallisiert erhalten werden, wenn es mit Zinn bei Rotglut zusammengeschmolzen wird, wobei es sich

[1]) Siehe Erkl. 1975 u. 1976.

den Gase eine tubulierte Vorlage passieren lässt, deren Tubulus bis auf die Oeffnung für ein in eine zweite mit Kalilauge (oder Salmiakgeist) gefüllte Vorlage eintauchendes Gasleitungsrohr verschlossen ist. Man erhitzt, ohne dass die Metalle schmelzen, bei gelinder Rotglühhitze; hierbei verwandeln sich die Metalle in Chlormetalle, von denen das Osmiumchlorid durch den dem Chlorgase beigemengten Wasserdampf in Osmiumtetroxyd übergeführt wird. Letzteres ist flüchtig und scheidet sich entweder in der ersten Vorlage ab oder wird in der zweiten mit Kalilauge (bezw. Salmiakgeist) gefüllten Vorlage absorbiert. Aus der Lösung der Ueberosmiumsäure in Kalilauge scheidet Alkohol, welcher gleichzeitig reduziert wird, osmiumsaures Kalium (K_2OsO_4) ab. Versetzt man die wässerige Lösung des letzteren mit Salmiak, so erhält man eine stickstoffhaltige Verbindung des Osmiums, welche beim Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Osmium liefert.

auflöst und nach dem Erkalten in regulären oder hexagonalen kleinen Kristallen ausscheidet, die durch Behandeln der Schmelze mit Salzsäure isoliert (zur Entfernung des Zinns) ein spezifisches Gewicht von 22,48 besitzen. In fein verteiltem Zustande oxidiert es sich schon bei niederer Temperatur zu Osmiumtetraoxyd und wird auch von Salpetersäure und Königswasser gleichfalls in Tetraoxyd übergeführt, während es nach dem Glühen keine derartige Oxidation mehr erleidet. Mit Chlor verbindet es sich direkt bei höherer Temperatur zu Osmiumchlorür ($OsCl_2$) und Osmiumchlorid ($OsCl_4$). Beim Schmelzen mit Aetzkali besonders unter Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat verwandelt es sich in osmiumsaures Kalium = K_2OsO_4.

---

139). Ueber die Verbindungen des Osmiums.

Frage 351. Was ist über die wichtigsten Verbindungen des Osmiums, über deren Darstellung und Eigenschaften anzuführen?

Antwort. Von Wichtigkeit sind die folgenden Verbindungen des Osmiums:

1). Osmiumoxydul = OsO
2). Osmiumsesquioxyd = Os_2O_3
3). Osmiumdioxyd = OsO_2
4). Salze der Osmiumsäure (H_2OsO_4)
5). Osmiumtetraoxyd = OsO_4

1). Das **Osmiumoxydul** = OsO ist dargestellt worden durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Kaliumosmiumchlorür mit Alkalien und Glühen des nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumosmiumchlorür}}{(OsCl_2 + 2KCl)} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} = \underset{\text{Osmiumoxydulhydrat}}{Os(OH)_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{4KCl}$$

entstehenden Oxydulhydrates, welches unter Wasserverlust in Oxydul übergeht.

Dasselbe[1]) ist ein grauschwarzes in Säuren unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in Osmiumtetraoxyd übergeht.

[1]) Siehe Erkl. 1977 u. 1978.

Erkl. 1977. Das Osmiumchlorür = $OsCl_2$ bildet sich beim Erhitzen von metallischem Osmium im Chlorstrome neben Osmiumchlorid = $OsCl_4$. Beide besitzen verschiedene Flüchtigkeit und kondensieren sich deshalb an ungleichen Stellen.

Das Chlorür ist das weniger flüchtige und bildet dunkelgrüne Nadeln, die zu einer schön grünen Lösung zerfliessen, welche auf Zusatz von Wasser entfärbt wird.

In Lösung erhält man das Chlorür zweckmässig durch Auflösen von Oxydulhydrat in Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Osmiumoxydulhydrat}}{Os(OH)_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Osmiumchlorür}}{OsCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

Mit Alkalichloriden bildet es Doppelchloride, welche indessen nicht eingehend untersucht sind, da sie sich schwer kristallisiert erhalten lassen.

Erkl. 1978. Auch das schwefligsaure Osmiumoxydul = $OsSO_3$ ist bekannt.

Erkl. 1979. Die Bildung des Osmiumsesquioxyds beim Erhitzen eines aus Kaliumosmiumsesquichlorid und Soda bestehenden Gemisches erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{(Os_2Cl_6 + 6\,KCl)}_{\text{Kaliumosmiumsesquichlorid}} + \underbrace{3\,Na_2CO_3}_{\text{Kohlensaures Natrium}} = \underbrace{Os_2O_3}_{\text{Osmiumsesquioxyd}} + \underbrace{6\,NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{6\,KCl}_{\text{Chlorkalium}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}$$

Beim Extrahieren der erhitzten Masse hinterbleibt das Osmiumsesquioxyd, während die Alkalichloride gelöst werden.

Erkl. 1980. Das Osmiumsesquichlorid = Os_2Cl_6 ist in fester Form bislang nicht erhalten. Doppelsalze desselben und zwar: Kaliumosmiumsesquichlorid = $Os_2Cl_6 + 6\,KCl + 6\,H_2O$ oder $K_6Os_2Cl_{12} + 6\,H_2O$, und Ammoniumosmiumsesquichlorid = $Os_2Cl_6 + 4\,NH_4Cl + 3\,H_2O$ oder $(NH_4)_4Os_2Cl_{10} + 3\,H_2O$ sind auf Umwegen erhalten worden. So z. B. entsteht ersteres neben dem Kaliumosmiumchlorid = K_2OsCl_6, wenn ein aus Osmium und Chlorkalium bestehendes Gemenge im Chlorgase stark erhitzt wird.

Erkl. 1981. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumosmiumchlorid = K_2OsCl_6 mit Soda entsteht Osmiumdioxyd gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{K_2OsCl_6}_{\text{Kaliumosmiumchlorid}} + \underbrace{2\,Na_2CO_3}_{\text{Kohlensaures Natrium}} = \underbrace{OsO_2}_{\text{Osmiumdioxyd}} + \underbrace{2\,KCl}_{\text{Chlorkalium}} + \underbrace{4\,NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}$$

Dasselbe kann durch Auswaschen des Reaktionsgemisches leicht rein erhalten werden.

Erkl. 1982. Von Osmiumdioxydsalzen ist das Osmiumtetrachlorid = $OsCl_4$ eingehend untersucht. Neben Osmiumchlorür entsteht es beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrome; dasselbe ist flüchtiger als das Chlorür und kondensiert sich als dunkelrotes Pulver, welches von wenig Wasser mit gelber Farbe gelöst wird, während eine grössere Menge Wasser Zersetzung herbeiführt.

Das Doppelsalz desselben: Kaliumosmiumchlorid = K_2OsCl_6 bildet sich beim Erhitzen gleicher Teile Osmium und Chlorkalium im Chlorstrome und stellt ein mennigrotes Pulver oder eine braune oktaedrische Masse dar. Dasselbe ist in reinem Wasser löslich, in salzhaltigem unlöslich.

Erkl. 1983. Die Bildung des osmiumsauren Kaliums beim Glühen von Osmium mit Aetzkali und Salpeter kann man durch die folgende Gleichung ausdrücken:

2). Das **Osmiumsesquioxyd**[1] = Os_2O_3 lässt sich durch Erhitzen eines aus Kaliumosmiumsesquichlorid und Soda bestehenden Gemisches erhalten und hinterbleibt nach dem Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver[2]).

3). Das **Osmiumdioxyd** = OsO_2 entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumosmiumchlorid und Soda[3]) und hinterbleibt nach dem Behandeln der so erhaltenen Masse mit Wasser als schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft zu Osmiumtetraoxyd oxidiert, von Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu metallischem Osmium und beim Erhitzen mit oxidierbaren Substanzen unter Verpuffen zu Metall reduziert wird[4]).

4) Das **osmiumsaure Kalium** = K_2OsO_4 bildet[5]) sich unter anderem beim Schmelzen von metallischem Osmium mit Aetzkali und Salpeter. In Wasser ist das osmiumsaure Kalium, ebenso wie das analoge Natriumsalz = Na_2OsO_4, löslich und kristallisiert in oktaedrischen wasserhaltigen Kristallen von der Formel:

$$K_2OsO_4 + 2\,H_2O.$$

In wässeriger Lösung[6]) erleidet es ziemlich leicht, beim Erhitzen augenblicklich, Zersetzung in Osmiumdioxyd und Ueberosmiumsäureanhydrid. Letzteres entsteht auch beim Stehenlassen der Lösungen des osmiumsauren Kaliums an der Luft, indem jene Sauerstoff absorbieren. Schwefelsäure schlägt aus den Lösungen des osmiumsauren Kaliums Osmiumoxydhydrat[7]) nieder, neben welchem Ueberosmiumsäureanhydrid gebildet wird. Auch leicht oxidierbare Substanzen z. B. Alkohol bewirken Abscheidung von Oxydhydrat.

5). Das **Osmiumtetraoxyd** oder Ueberosmiumsäureanhydrid = OsO_4 lässt

---

[1]) Siehe Erkl. 1979.
[2]) „ „ 1980.
[3]) „ „ 1981.
[4]) „ „ 1982.
[5]) „ „ 1983.
[6]) „ „ 1984.
[7]) „ „ 1985.

$$2\,Os + 4\,KOH + 3\,O_2 = 2\,K_2OsO_4 + 2\,H_2O$$

Osmium, Kaliumhydroxyd, Sauerstoff aus Salpeter, Osmiumsaures Kalium, Wasser

Erkl. 1984. Die Zersetzung, welche osmiumsaures Kalium in Wasser erleidet, entspricht der Gleichung:

$$2\,K_2OsO_4 + 2\,H_2O = OsO_4 + OsO_2 + 4\,KOH$$

Osmiumsaures Kalium, Wasser, Osmiumtetroxyd, Osmiumdioxyd, Kaliumhydroxyd

Erkl. 1985. Schwefelsäure zersetzt das osmiumsaure Kalium in wässeriger Lösung entsprechend der Gleichung:

$$2\,K_2OsO_4 + 2\,H_2SO_4 = Os(OH)_4 + OsO_4 + 2\,K_2SO_4$$

Osmiumsaures Kalium, Schwefelsäure, Osmiumoxydhydrat, Osmiumtetroxyd, Schwefelsaures Kalium

Erkl. 1986. Für das Osmiumtetroxyd = OsO_4 ist die überaus leichte Flüchtigkeit besonders charakteristisch.

sich durch Erhitzen von metallischem Osmium oder niederen Sauerstoffverbindungen des Osmiums an der Luft oder durch Behandeln von Osmium oder Osmiumoxydul mit Salpeter oder Königswasser darstellen.

Dasselbe bildet lange farblose monokline Prismen, besitzt stechenden, an den des Chlorschwefels erinnernden Geruch, scharfen brennenden Geschmack, ohne jedoch sauer zu reagieren. Unterhalb 100° schmilzt es und wenig oberhalb des Schmelzpunktes siedet es[1]), indem es in äusserst stechenden Dampf übergeht. In Wasser ist es löslich und aus diesen Lösungen scheiden oxydierbare Substanzen metallisches Osmium als feines Pulver aus.

---

[1]) Siehe Erkl. 1986.

Anhang.

140). Ueber das sog. periodische System der Elemente im allgemeinen.

Frage 352. Was ist in Kürze über das sog. periodische System der Elemente hervorzuheben?

Antwort. Während die früher allgemein übliche Einteilung der Elemente in Metalle und Metalloide keine scharf durchführbare ist und verschiedene Elemente bald zu den Metalloiden, bald zu den Metallen gezählt werden,[1] ist in neuerer Zeit der Weg zu einer systematischen und consequenten Einteilung der Elemente von *Mendelejeff* und *Lothar Meyer* aufgefunden, indem diese Forscher als Prinzip der Gruppierung einzig und allein die absolute Grösse der Atomgewichte benutzten und hierbei von einer bereits älteren Beobachtung [2]) ausgingen, dass die Eigenschaften der Elemente durch die Grösse der Atomgewichte bedingt werden.

Im Jahre 1869 formulierten sie das sog. periodische Gesetz der Elemente in knapper Weise dahin, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte seien, d. h. dass bei einer Aneinanderreihung der Elemente entsprechend der zunehmenden Grösse ihrer Atomgewichte nach gewissen Zwischenräumen („Perioden") Elemente wiederkehren, welche mit gewissen voraufgehenden grosse Aehnlichkeit besitzen und mit jenen sich zu natürlichen Gruppen zusammenstellen lassen.

Ordnet man nämlich in horizontalen Reihen die Elemente entsprechend der zunehmenden Grösse der Atomgewichte und lässt den Wasserstoff vorläufig ausser Acht, so folgen nacheinander die Elemente mit den betreffenden Atomgewichten: Lithium (7), Beryllium (9), Bor (11), Kohlenstoff (12), Stickstoff (14), Sauerstoff (16), Fluor (19); als achtes folgt Natrium (23), welches dem Lithium ähnlich ist, dann das dem Beryllium entsprechende Magnesium (24), hierauf Aluminium (27), welchem das Bor verwandt

[1]) Siehe Erkl. 1987.
[2]) „ „ 1988.

Erkl. 1987. Das Wismuth wird z. B. von vielen Chemikern zu den Nichtmetallen gerechnet, während andere dasselbe als Metall betrachten, wie in Bd. II, Erkl. 1756, bereits erwähnt.

Erkl. 1988. Schon im Jahre 1865 hatte *Newlands* in einer grösseren Abhandlung veröffentlicht, dass bei einer Gruppierung der Elemente nach zunehmenden Atomgewichten gewisse aus 7 Elementen bestehende Gruppen auftreten, deren Glieder in naher Beziehung zu einander ständen.

Erkl. 1989. Hinsichtlich der zwischen den Alkalimetallen z. B. Natrium und Kupfer, Silber und Gold bestehenden Aehnlichkeit sei darauf hingewiesen, dass sie sämmtlich Verbindungen von dem allgemeinen Typus $m^{I}X$ bilden, in denen sie einwertig auftreten, z. B.:

Natriumchlorid = NaCl
Kupferchlorür = CuCl bezw. Cu_2Cl_2
Chlorsilber = AgCl
Goldchlorür = AuCl u. s. w.

Abgesehen von dem Goldchlorür sind die vorstehenden Chloride isomorph und zwar in Formen des regulären Kristallsystems. Das Silbersulfat = Ag_2SO_4 und Natriumsulfat = Na_2SO_4 sind gleichfalls isomorph. Diese Verwandtschaft spricht sich ferner in der Existenz der sog. Quadrantoxyde: Na_4O und Ag_4O u. s. w. aus.

Zu beachten ist dabei, dass gewisse Unterschiede vorhanden sind, wie z. B. dass Kupfer ausser den Oxydulverbindungen, die den Verbindungen der Alkalimetalle und des Silbers analog sind, auch Oxydverbindungen von der allgemeinen Formel $Cu^{II}X_2$ zu bilden vermag, in denen es sich den Gliedern der zweiten Vertikalreihe (speziell den Erdalkalimetallen) nähert, und dass Gold neben seinen Oxydulverbindungen auch Oxydverbindungen vom allgemeinen Typus $Au^{III}X_3$ bildet. In den letzteren gleicht das Gold den Elementen der dritten Vertikalgruppe. Derartige Abweichungen der Endglieder einer Reihe von dem Gesamtverhalten stehen gleichfalls in Beziehung zu dem Atomgewicht, d. h. auch in jeder Gruppe ändern sich in gewissem Sinne die Gruppeneigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht.

Erkl. 1990. Ueber die zwischen den Elementen: Beryllium, Zink und Cadmium bestehende Verwandtschaft vgl. Band II, S. 308, Anmerkung 4. An das Zink und Cadmium schliesst sich eng das Quecksilber an, dessen Oxydverbindungen denen des Zinks und Cadmiums analog sind. Ein abweichendes Verhalten — entsprechend der Höhe seines Atomgewichts — zeigt das Quecksilber insofern, als auch Oxydulverbindungen desselben von der allgemeinen Formel ($Hg^{I}X$) bekannt sind, in denen sich das Quecksilber den Gliedern der ersten Vertikalreihe nähert.

Die Aehnlichkeit des Berylliums und seiner Verbindungen mit Magnesium bezw. dessen Verbindungen ist bereits in Erkl. 1090, Bd. II, hervorgehoben.

Erkl. 1991. Ueber die aus der Vertikalreihe IV abzuleitende Aehnlichkeit zwischen Silicium und Titan vgl. Erkl. 1683, Bd. II, über diejenige zwischen Germanium, Zinn und Blei vgl. Erkl. 1675, Bd. II.

Erkl. 1992. Ueber die in Gruppe V zum Ausdruck gebrachten Beziehungen des Vanadiums und seiner Verbindungen mit den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon bezw. deren Verbindungen vgl. Bd. II, Erkl. 1731 und 1734.

Erkl. 1993. Es erscheint auf den ersten Blick auffällig, dass z. B. in der VI. Vertikalgruppe neben den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur auch die Metalle: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran enthalten sind. Berücksichtigt man aber, dass z. B. Schwefel und Selen in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen (SO_3 = Schwefeltrioxyd und SeO_3 = Selentrioxyd) sechswertig sind und dass analoge Säureanhydride des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans; nämlich CrO_3, MoO_3, WO_3 bezw. UO_3 bekannt sind, dass die entsprechenden Salze zum Teil völlig analog sind, dass ferner den genannten Säureanhydriden auch Säurechloride entsprechen, welche gleiche Zusammensetzung und im allgemeinen ähnliche Eigenschaften besitzen, so folgt, dass auch diese Zusammenstellung den Thatsachen wirklich entspricht.

Erkl. 1994. Die aus der VII. Gruppe hervorgehende Verwandtschaft des Metalls Mangan mit den Halogenen ist wirklich vorhanden, denn das Uebermangansäureanhydrid = Mn_2O_7, die Uebermangansäure ($HMnO_4$) bezw. deren Salze entsprechen dem Chlorheptoxyd (Cl_2O_7), Jodheptoxyd (J_2O_7) bezw. der Ueberchlorsäure ($HClO_4$) und Ueberjodsäure (HJO_4). In allen diesen Verbindungen sind die betr. Elemente ist u. s. w. Wenn man, in der angegebenen Weise fortfahrend, die Elemente durchgeht, kehren derartige analoge oder ähnliche Elemente wieder, die man zweckmässig untereinander schreibt. Auf diese Weise erhält man 10 Vertikalreihen, welche die sog. natürlichen Gruppen der Elemente repräsentieren (vgl. die nachfolgende Tabelle, welche die genauer untersuchten Elemente und zwar die Metalle in aufrechter, die Metalloide in liegender Schrift enthält).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Li	Be	*B*	*C*	*N*	*O*	*Fl*	—	—	—
Na	Mg	Al	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	—	—	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	*As*	*Se*	*Br*	—	—	—
Rb	Sr	In	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	*Sb*	*Te*	*I*	—	—	—
Cs	Ba	Ce	La	—	Di	—			
—	—	Er	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	—	—
—	—	—	Th	—	U	—	—	—	—

Die erste Vertikalreihe umfasst die sog. Alkalimetalle und ausserdem die Metalle: Kupfer, Silber und Gold, welche mit den Alkalimetallen nahe verwandt[1]) sind, ohne dass diese Aehnlichkeit nach der bislang üblichen Einteilung zum Ausdruck kommt.

In der zweiten Vertikalreihe finden wir die Erdalkalimetalle: Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum, sowie die Elemente: Beryllium, Zink, Cadmium und Quecksilber, welche letzteren untereinander und auch mit den Erdalkalimetallen verwandt[2]) sind.

Zu den Vertikalreihen III, IV, V, VI und VII gehören ebenfalls untereinander ähnliche[3]) oder analoge Elemente, so enthält z. B. die Reihe VII die Halo-

[1]) Siehe Erkl. 1989.
[2]) „ „ 1990.
[3]) „ die Erkl. 1991, 1992, 1993 u. 1994.

siebenwertig. Andererseits zeigt das Mangan **Aehnlichkeit** mit dem Chrom und Eisen, welche **ihrerseits in** gleicher Horizontalreihe mit dem **Mangan stehen,** so dass auch hier wieder zu **Tage tritt,** wie der Platz eines Elements in dem **natürlichen** System bestimmte **Eigenschaften** bezw. eine mehr oder weniger grosse **Aehnlichkeit** mit den betreffenden **Nachbarelementen** bedingt.

Erkl. 1995. Wie aus den Vertikalgruppen VIII, IX und X, welche häufig in eine zusammengezogen werden, hervorgeht, zeigen die **Glieder der Platingruppe** zu den Elementen der **Eisengruppe** gewisse Beziehungen. Eisen, **Osmium und Ruthenium** z. B. sind grau gefärbt, **schwer schmelzbar** und an der Luft leicht **oxydierbar.** Nickel, Palladium und Platin sind **silberweiss,** leichter schmelzbar, werden aber von **dem** Sauerstoff nicht oxydiert. Ein ähnliches **Verhalten** zeigen die Elemente Kobalt, **Rhodium** und Iridium. Für die Glieder der **VIII. Reihe** sind ferner die den Säureanhydriden (FeO_3, RuO_3, OsO_3) entsprechenden Salze der **Eisensäure** (H_2FeO_4), Rutheniumsäure (H_2RuO_4) und **Osmiumsäure** (H_2OsO_4) charakteristisch. Eine **den** höheren Atomgewichten des Rutheniums **bezw.** Osmiums entsprechende **Verschiedenheit** dieser beiden Elemente dem Eisen **gegenüber** besteht darin, dass dieselben Oxyde **von den** Formeln: RuO_4 (Ueberrutheniumsäureanhydrid) und OsO_4 (Ueberosmiumsäureanhydrid) zu **bilden** vermögen, deren Analogon vom Eisen nicht **existiert.** Kobalt, Rhodium und Iridium **bilden dagegen** überhaupt keine säureartigen **Sauerstoffverbindungen.**

Erkl 1996. Die vorstehende Gruppierung der Elemente enthält im allgemeinen in den Horizontalreihen links die elektropositiven Elemente (Metalle), rechts die elektronegativen Elemente (Metalloide). Eine Abstufung findet im allgemeinen mit der Zunahme des Atomgewichtes auch hier statt, indem die erste Horizontalreihe 5 Metalloide: Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, die zweite Horizontalreihe deren 4, nämlich: Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor, während die dritte zufolge der bislang üblichen Bezeichnungsweise kein Metalloid, die vierte Horizontalreihe wieder 3 und zwar Arsen, Selen und Brom. die fünfte Reihe kein, dagegen die sechste wieder 3, nämlich: Antimon, Tellur und Jod enthält. Wenn nun auf der rechten Seite dieser Horizontalreihen ferner die Elemente: Chrom, Mangan, Molybdän, Didym, Wolfram, Uran, sowie diejenigen der Eisen- und Platingruppe sich befinden, so ist wohl zu beachten, dass bei den meisten derselben eine mehr oder weniger grosse Aehnlichkeit mit den Nichtmetallen vorhanden ist, welche sich besonders in den säurebildenden Eigenschaften gewisser Oxyde derselben ausspricht.

gene: Fluor, Chlor, Brom und Jod, sowie das den Halogenen in mancher Beziehung nahestehende Element: Mangan.

In den Gruppen VIII, IX und X befinden sich die Metalle der Eisen- und Platingruppe, von denen die Glieder der entsprechenden Vertikalreihen einander ähnlich sind.[1])

Durch die vorstehende Gruppierung der Elemente in 10 Vertikalreihen bezw. 10 Horizontalreihen,[2]) wird gleichzeitig innerhalb der letzteren eine gesetzmässige Aenderung verschiedenartiger Eigenschaften der nebeneinanderstehenden Elemente zum Ausdruck gebracht, indem gewisse Eigenschaften in gleicher Weise zu- bezw. abnehmen. Z. B. steigt und sinkt in den Horizontalreihen die Wertigkeit[3]) der Elemente gegen Wasserstoff bezw. einwertige Elemente gleichmässig, während die Maximalwertigkeit[3]) gegen Sauerstoff gleichmässig steigt. Auch die spezifischen[3]) Gewichte der einzelnen Glieder in den Horizontalreihen nehmen allmählich zu bezw. ab.

Betrachtet man die gesamte vorstehende Gruppierung, so findet man ferner, dass allgemein in den Horizontalreihen links die elektropositiven Elemente (Metalle), rechts die elektronegativen Elemente (Metalloide) enthalten sind.[3])

Wenn demnach die auf die Atomgewichtsgrösse basierte Gruppierung der Elemente zu einer natürlichen Klassifikation geführt hat, so ist dieselbe auch noch insofern von grossem Werte gewesen, als sie es ermöglichte und noch ermöglicht, die Existenz gewisser Elemente — nämlich an den Stellen, wo Lücken vorhanden waren oder sind — vorauszusagen und deren Eigenschaften auf Grund der Stellung dieser noch unbekannten Elemente in dem System mit einer überraschenden Genauigkeit zu prophezeien.[4]) Bislang ist die Richtigkeit derartiger Annahmen durch spätere Untersuchungen (z. B. beim Germanium,

---

[1]) Siehe Erkl. 1995.
[2]) „ „ 1996.
[3]) „ „ 1997.
[4]) „ „ 1560 und 1674, Bd. II.

Erkl. 1997. Die Zahl der innerhalb der einzelnen Reihen vorhandenen Analogien lässt sich noch vermehren; so folgt die Wertigkeit in den Horizontalreihen einer gewissen der Zunahme der Atomgewichte entsprechenden Gesetzmässigkeit. Z. B. sind die Glieder der zweiten Horizontalreihe in ihrer Wertigkeit gegen Wasserstoff bezw. einwertige Elemente ansteigend 1—4wertig, dann absteigend 4—1-wertig, entsprechend der Reihe:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
I	II	III	IV	III	II	I

Die grösste Wertigkeit, welchen diese gleichen Elemente gegen Sauerstoff bezw. sauerstoffhaltige Reste zu äussern vermögen nimmt gleichmässig zu, so dass für diese sog. Maximalvalenz die folgende Reihe aufzustellen ist:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
I	II	III	IV	V	VI	VII

entsprechend den nachstehenden Verbindungen:

Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7.

Aehnliche Verhältnisse treten in den übrigen Horizontalreihen hinsichtlich der Wertigkeit zu Tage.

Auch die spezifischen Gewichte nehmen zu bezw. ab, entsprechend den steigenden Atomgewichten. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die sog. thermochemischen Eigenschaften und Spectralerscheinungen der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen als periodische Funktionen der Atomgewichte aufgefasst werden können.

Scandium und Gallium) stets bestätigt und hierdurch die Giltigkeit des periodischen Systems der Elemente von neuem gestützt worden.

Aus dem periodischen Gesetz der Elemente folgt aber notwendiger Weise, dass die Atome der verschiedenen Elemente sich aus einer Ursubstanz zusammensetzen und untereinander verschiedenartige Aggregate dieses Urelements darstellen, weil nur dann einfach zu erklären ist, weshalb die Elemente in ihren Eigenschaften gesetzmässig ihren Atomgewichten folgen oder, wie der übliche Ausdruck lautet, die Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte darstellen.

Da, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, die grösste Zahl der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente durch die Stellung bedingt wird, welche letztere in dem sog. periodischen System einnehmen, so stellt letzteres resp. die demselben entsprechende Gruppierung der Elemente die allein natürliche Einteilung der Elemente dar, welche künftig die bisher üblichen, mehr oder weniger willkürlichen Klassifizierungen der chemischen Elemente vollständig verdrängen wird.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der **ausführliche Prospekt** und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von **Dr. Ad. Kleyer**“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

Das vollständige

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart

1248. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 1159. — Seite I—XVI.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben für den Schul- & Selbstunterricht —
mit
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten
erläutert durch
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,
aus allen Zweigen
der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen** der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.
für
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.
zum einzig richtigen und erfolgreichen
Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,
herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse
in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet
von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1159. — Seite I—XVI.

Inhalt:

Register zum I. Band: Metalloide.

Stuttgart 1893.
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und zwar in **vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten etc.**, so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln, Formeln, Sätze** etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten und belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige Kraft** verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Register

zu

Steffen, Lehrbuch der reinen u. technischen Chemie.

Anorganische Experimental-Chemie.

Erster Band.

(Metalloide.)

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der ausführliche Prospekt und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von **Dr.** Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der **Verlagshandlung gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden** Gebrauch zu gestatten.

2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

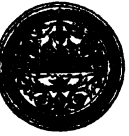
Druck von Carl Hammer in Stuttgart.

1249. Heft.

Preis des Heftes 25 Pf.

Chemie und chemische Technologie.
Zweiter Band.
Forts. v. Heft 1248. — Seite XVII—XX und I—XII.





Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der **Rechenkunst**, der **niederen** (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. **höheren Mathematik** (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — **aus allen Zweigen** der **Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie**; des **Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's**; der **Konstruktionslehren** als: **darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen** etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur **Forthülfe** bei Schularbeiten und zur **rationellen Verwertung** der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

Dr. Adolph Kleyer,

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in **Frankfurt a. M.**

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen,** Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1248. — Seite XVII—XX u. I—XII.

Inhalt:

Register zum I. Band: Metalloide und zum II. Band: Metalle.

Stuttgart 1893.

Verlag von Julius Maier.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem **kein ähnliches** zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem **billigen Preise** von 25 ₰ pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten **Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens** etc. etc. und **zwar in vollständig gelöster Form,** mit **vielen Figuren, Erklärungen** nebst **Angabe** und **Entwickelung** der **benutzten Sätze, Formeln, Regeln** in **Fragen** mit **Antworten** etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine **grössere** Anzahl der Hefte erschienen ist, **da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen** und alsdann auch **alle Teile** der **reinen** und **angewandten** Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte **ist** ein **Anhang** von **ungelösten** Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die **Lösungen** hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: **Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen** und **erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel** zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: **Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten** als z. B. **für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen,** etc.

Die **Schüler, Studierenden** und **Kandidaten** der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, **Schritt für Schritt gelöste,** Aufgabensammlung **immerwährend** an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum **unfehlbaren** Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren **Prüfungen** zu lösen haben, zugleich aber auch die **überaus grosse Fruchtbarkeit** der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem **Lehrer** soll mit dieser Aufgabensammlung eine **kräftige Stütze** für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des **praktischen Teiles** der mathematischen Disziplinen — **zum Auflösen von Aufgaben** — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, **hiermit** aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, **entsprechende Aufgaben zu lösen,** die gehabten **Regeln,** Formeln, Sätze etc. **anzuwenden** und **praktisch zu verwerten. Lust,** Liebe und **Verständnis** für den Schul-Unterricht wird dadurch **erhalten** und **belebt** werden.

Den **Ingenieuren, Architekten, Technikern** und **Fachgenossen aller Art, Militärs** etc. etc. soll diese Sammlung **zur Auffrischung** der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre **praktischen** in **allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen** einem **toten Kapitale lebendige** Kraft verleihen und somit den **Antrieb** zu weiteren **praktischen Verwertungen** und **weiteren Forschungen** geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. **Kleyer,** Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart. **Die Verlagshandlung.**

Register

zu

Steffen, Lehrbuch der reinen u. technischen Chemie.

Anorganische Experimental-Chemie.

Zweiter Band.

(Metalle.)

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

Der ausführliche Prospekt und das **ausführliche Inhaltsverzeichnis** der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer" kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung **gratis und portofrei** bezogen werden.

Bemerkt sei hier nur:

1). Jedes Heft ist **aufgeschnitten** und gut brochiert, um den **sofortigen** und **dauernden Gebrauch** zu gestatten.

2). Jedes **Kapitel** enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und **Erklärungen** am Schlusse desselben.

3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.

4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.

5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.

6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.

7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen**, **das beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.

8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

☛ Das **vollständige**

Inhaltsverzeichnis

der bis jetzt erschienenen Hefte

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

Druck von Carl Hammer in Stuttgart.




3 2044 079 973 996